

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 23 '54

Das Relaxationsverhalten der Materie I.

2. Marburger Diskussionstagung, 2. bis 4. Oktober 1953

Unter Leitung von Prof. F. H. Müller (Marburg/Lahn)

INHALT

Geleitwort von Prof. Dr. W. Walcher (Marburg/L.)	1	Aus dem Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden	
Vorwort	1	v. d. Marel, L. C., Paramagnetische Relaxation (mit 1 Abb.)	32
Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen		Diskussion (mit 1 Abb.)	37
Meixner, J., Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Nachwirkungstheorie	3	Aus dem Institut für Nachrichtentechnik der Technischen Hochschule Stuttgart	
Diskussion (mit 2 Abb.)	14	Feldtkeller, R., Ferromagnetische Relaxationsvorgänge (mit 14 Abb.)	39
Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart		Diskussion (mit 5 Abb.)	44
Kneser, H. O., Mechanische Relaxation einfacher Systeme (mit 6 Abb.)	20	Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen	
Diskussion	30	Jenckel, E., Zur Verwendung von Modellen für das plastisch-elastische Verhalten (mit 9 Abb.), ...	47
		Diskussion (mit 2 Abb.)	59

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzise und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen **Legenden** haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76**, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt Nr. 8189

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Marburger Diskussionstagung, 2. bis 4. Oktober 1953

unter Leitung von Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/L.

Geleitwort

Für das makroskopische Verhalten der Materie und seine gesetzmäßige Erfassung spielt neben der Theorie der Gleichgewichtszustände die Behandlung von Zeiteffekten eine wesentliche Rolle. Diese Zeiteffekte lassen sich einerseits als Einstellvorgänge auf das Gleichgewicht, andererseits als Abhängigkeiten der Eigenschaften bei periodischer Beanspruchung von der Frequenz besonders klar erfassen. Die dielektrische Nachwirkung und die dielektrische Dispersion sind hierfür klassische Beispiele.

Nachwirkungs- und Dispersionerscheinungen sind jedoch keineswegs auf das dielektrische Verhalten beschränkt, vor allem ergibt die Theorie der irreversiblen Prozesse eine neue und für viele Erscheinungskomplexe, gemeinsame Behandlungsgrundlage, die neben die klassische Nachwirkungstheorie tritt.

Die Relaxationserscheinungen spielen heute eine große Rolle in den verschiedensten Zweigen der Physik und Physikalischen Chemie, und jeder Zweig entwickelt seine eigenen Vorstellungen und Beschreibungen. So ist es ein großes Verdienst von Herrn F. H. Müller, zur Diskussion über dieses Thema Wissenschaftler aus den verschiedensten Teildisziplinen zusammengeführt und Leute aus den verschiedensten Fachgebieten miteinander in Berührung gebracht zu haben; denn dies ist die beste Weise, die Erkenntnisse der Spezialgebiete gegenseitig fruchtbar werden zu lassen. Besonders erfreulich aber ist es, daß es Herrn Müller gelungen ist, eine so große Zahl von ausländischen Forschern für Referate zu gewinnen. Wir sehen darin ein Zeichen, daß der Kontakt zu unseren ausländischen Kollegen nach langen Jahren der Abgeschiedenheit wieder fester und lebendiger geworden ist, und hoffen, daß diese von der Wissenschaft gebaute Brücke zu einer immer engeren Verbindung der Völker wird.

W. Walcher, Rektor der Philippsuniversität Marburg/L.

Vorwort

Ein in einem gewissen Entwicklungsstadium befindliches Gebiet läßt sich besonders wirksam in Gestalt einer Diskussion in kleinerem Kreis behandeln. Der Ablauf der ersten Marburger Diskussionstagung 1950 über das Thema „Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen“ und die dabei getätigten Erfahrungen ermutigten dazu, ein weiteres Thema in dieser Weise zur Diskussion zu stellen.

Nach Vorbesprechungen mit den Herren Kollegen Prof. Meixner-Aachen, Prof. Kneser-Stuttgart und Prof. Jenckel-Aachen, entstand somit der Plan zu dieser Tagung.

Wiederum war es notwendig, durch vorgegebene Referate Sorge dafür zu tragen, daß eine möglichst vollkommene Erfassung aller Teilgebiete gewährleistet war. Diese Referate wurden den Teilnehmern geraume Zeit vor Beginn der Veranstaltung zugänglich gemacht. Der Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt, hat in verständnisvoller Unterstützung trotz des überaus kurzen Planungszeitraumes von nur vier Monaten und trotz des erheblichen Umfanges der Referate, es auch dieses Mal ermöglicht, die Vorausdrucke rechtzeitig zur Verfügung zu stellen.

Besonderer Dank gebührt den jeweils für ein bestimmtes Referat angefragten Herren, die damit einen maßgebenden Anteil zur Schaffung der Voraussetzungen für eine wirksame Diskussion beigetragen haben. Dank gebührt jedoch auch den Teilnehmern, deren Zahl diesmal absichtlich durch Wegfall öffentlicher Ankündigung beschränkt wurde und die sich trotzdem auf etwa 100 Vertreter aus Wissenschaft und Technik belief, insbesondere den Diskussionsrednern. Aus dem Ausland konnten folgende Gäste begrüßt werden: Prof. Dr. C. J. F. Böttcher-Leiden, Dr. C. Brot-Paris, Prof. Dr. H. B. G. Casimir-Eindhoven, Dr. J. M. Gevers-Eindhoven, Prof. Dr. B. Groß-Rio de Janeiro, Dr. J. Kubát-Stockholm, Dr. R. J. Lunbeck-Amsterdam, Prof. Dr. M. Magat-Paris, Dr. L. C. van der Marel-Leiden, Dr. G. W. Nederbragt-Amsterdam, Prof. Dr. E. M. Purcell-Z. Z. Zürich, Dr. Robert Sack-Liverpool, Dr. J. H. van Santen-Eindhoven, Dr. F. Schwarzl-Delft, Dr. A. J. Staverman-Delft, Dr. Valler-Strasbourg, Dr. J. Volger-Eindhoven, Dr. C. Wippler-Strasbourg.

Es war mir die allseits zustimmende Resonanz zu dem Plan und die große Bereitwilligkeit zur Teilnahme eine besondere Freude. Leider hat der aus bestimmten Gründen zwangsläufig gewählte Termin und die sehr kurzfristige Anberaumung eine Reihe von weiteren Interessenten an der Teilnahme verhindert.

Der Direktor des chemischen Instituts, Herr Professor Dimroth, stellte in bereitwilligster Weise seinen Hörsaal zur Verfügung.

Bei der ersten Tagung hatte sich gezeigt, daß die möglichst vollständige Wiedergabe der Diskussion neben den Referaten nicht nur verantwortet werden kann, sondern sogar einen wesentlichen Beitrag zum Tagungsband darstellt. Es sei jedoch hervorgehoben, daß dieses Mal der größere Teil der Referenten sich ebenfalls nicht auf Wiedergabe und Zusammenstellung von schon Bekanntem als Grundlage für eine Diskussion beschränkt hat, sondern daß die Referate viele völlig neuartige Tatsachen und Zusammenhänge bringen. Für die bereitwillige Mitarbeit und Geduld der Diskussions Teilnehmer bei der schriftlichen Formulierung aller Bemerkungen sei hier noch besonders gedankt.

So ist es durch Mithilfe aller Beteiligten möglich, in der vorliegenden Ausgabe das Ergebnis der Veranstaltung der Öffentlichkeit zu unterbreiten. Die Aufnahme der Diskussion mit einem Magnetophon*) hat wesentlich dazu beigetragen, daß der 1. Teil des Sonderbandes schon knapp 2 Monate nach der Tagung vorliegt und der 2. im Januar folgen kann, sowie daß die Wiedergabe derart weitgehend den tatsächlichen Ablauf der Tagung widerspiegelt.

Marburg/Lahn, Dezember 1953.

F. Horst Müller, Marburg/L.

*) Den Badischen Anilin u. Sodafabriken sei für die zur Verfügung gestellten Magnetophonbänder auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Aachen

Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Nachwirkungstheorie

Von J. Meixner

(Eingegangen am 14. Juli 1953)

1. Problemstellung

Es gibt zwei allgemeine Theorien der linearen Relaxationserscheinungen, die ohne Eingehen auf die molekularen Mechanismen die Relaxationserscheinungen zu beschreiben erlauben. Die eine ist die thermodynamische Theorie, welche nur die Existenz von inneren Umwandlungen annimmt, ohne sie näher spezifizieren zu müssen. Ihre Grundlage ist die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, sie kann deshalb nicht nur die verschiedenen Bedingungen, unter denen ein Relaxationsprozeß ablaufen kann — adiabatisch oder isotherm, bei konstantem Druck oder konstantem Volumen, bei konstanter elektrischer Feldstärke oder konstanter elektrischer Verschiebungsdichte usw. — konsequent berücksichtigen, sondern auch Zusammenhänge zwischen den für die verschiedenen Bedingungen geltenden Relaxationszeiten oder Relaxationsspektren herstellen. Die Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen ist noch allgemeiner und damit auch formaler als die thermodynamische Theorie; sie beruht wesentlich auf zwei Sätzen: 1. Die Wirkung kann der Ursache nicht vorhergehen. 2. Es gilt das Superpositionsprinzip für mehrere unabhängige Ursachen und ihre Wirkungen. Diese große Allgemeinheit in den Voraussetzungen erlaubt keine Schlüsse mehr über den Zusammenhang der bei verschiedenen Bedingungen ablaufenden Relaxationsprozesse. Darüber hinaus umfaßt ihr Formalismus Vorgänge, die in der thermodynamischen Theorie nicht mehr enthalten sind.

Daneben besitzen wir noch eine kinetische Theorie der Relaxationserscheinungen (Kronig (1)); sie ist jedoch mit der thermodynamischen Theorie so eng verwandt, daß wir sie im Rahmen der folgenden Überlegungen nicht von der thermodynamischen Theorie zu unterscheiden brauchen.

Es ist die Aufgabe der folgenden Ausführungen, die thermodynamische Theorie der Relaxationsvorgänge für einen, für end-

lich viele und für unendlich viele innere Mechanismen auseinanderzusetzen, eine Reihe von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten anzugeben und die dynamischen Zustandsgleichungen, welche durch Elimination der inneren Parameter entstehen, zu diskutieren. Von hier besteht eine direkte Brücke zur Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen, die auch genau erkennen läßt, wo die Äquivalenz der beiden Theorien aufhört. Man kann von hier aus einen Weg zu einer Verallgemeinerung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse suchen, die dem Formalismus der Nachwirkungstheorie in einem umfassenderen Bereiche äquivalent ist und ihn präzisiert.

Ergänzend wird noch auf ein Beispiel zur dielektrischen Relaxation und auf den Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Relaxationstheorie eines Systems mit unendlich vielen inneren Umwandlungen und seiner linearisierten kinetischen Fundamentalgleichung hingewiesen.

Bei allen Überlegungen soll vorausgesetzt werden, daß die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht stets hinreichend klein sind; das bedeutet einerseits Anwendbarkeit der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, andererseits Gültigkeit des Superpositionsprinzips. Wir sprechen dann, wie schon eingangs, von linearen Relaxationserscheinungen. Ferner werden hier nur homogene Systeme und ihr Verhalten bei äußeren Einwirkungen, aber ohne ausgesprochene Transportphänomene betrachtet. Wenn auch die Überlegungen und Ergebnisse meist in der Sprache der mechanischen Relaxation wiedergegeben werden, so sind sie bei richtiger Übersetzung auch auf alle anderen Relaxationserscheinungen übertragbar.

2. Thermodynamische Systeme mit einer inneren Umwandlung

Wir betrachten ein System, in dem eine innere Umwandlung möglich ist; diese kann z. B. eine chemische Reaktion im eigentlichen Sinne, ein Übergang zwischen verschiedenen Zuständen eines Moleküls

oder eine innere Umlagerung sein. Der thermodynamische Zustand dieses Systems ist dann etwa durch Angabe der Temperatur T , des spezifischen Volumens v und einer inneren Variablen ξ beschrieben. Diese kann beispielsweise die Reaktionslaufzahl der inneren Umwandlung oder die Konzentration einer der an der Umwandlung beteiligten Komponenten oder die innere Temperatur T_i im üblichen Sinne sein. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist ξ von T und v abhängig; wir schreiben dann $\xi = \bar{\xi}(T, v)$. Ist ξ die innere Temperatur T_i , so lautet die Gleichgewichtsbedingung einfach $T_i = T$. Statt T, v können auch andere Variablepaare, z. B. T, p oder s, v oder s, p gewählt werden, wenn s die spezifische Entropie und p den Druck bedeutet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $d\xi/dt$ kann man zum mindesten bei den hier zu betrachtenden kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht als Funktion des zur Zeit t herrschenden Zustandes ansehen und dann für sie schreiben (2)

$$\frac{d\xi}{dt} = \varepsilon(T, v, \xi) \cdot A(T, v, \xi). \quad [1]$$

$A(T, v, \xi)$ ist die im Sinne von de Donder verstandene Affinität im Zustand T, v, ξ , definiert durch die Gibbs'sche Beziehung für das Differential der spezifischen Energie

$$du = Tds - pdv - A d\xi; \quad [2]$$

sie ist also die konjugierte Größe zu ξ . Im Gleichgewicht verschwindet die Affinität und damit nach [1] auch $d\xi/dt$, wie es sein muß. Im übrigen wird die Umwandlungsgeschwindigkeit durch den Koeffizienten $\varepsilon(T, v, \xi)$ bestimmt. Da wir uns auf kleine Abweichungen vom Gleichgewicht beschränken, genügt es, in $\varepsilon(T, v, \xi)$ für ξ den Gleichgewichtswert $\bar{\xi}(T, v)$ einzusetzen, d. h. ε nur als Funktion von T und v oder bei Wahl anderer unabhängiger Variablen s, v als Funktion von s und v usw. zu betrachten. Wir vernachlässigen damit zu A^2 proportionale Glieder in [1].

Sehr kleine katalysierende oder dekatalysierende Zusätze zu unserem System äußern sich praktisch nicht in seinen thermodynamischen Eigenschaften; sie können aber die Umwandlungsgeschwindigkeit erheblich beeinflussen. Ihre Berücksichtigung erfolgt daher einfach dadurch, daß wir ε als auch von ihrer Menge abhängig ansehen.

Die Geschwindigkeit, mit der eine Störung des Gleichgewichts abklingt, wird

durch [1] gegeben; sie hängt von den Bedingungen des Relaxationsprozesses ab. Werden etwa T und v festgehalten, so folgt aus [1] durch Entwicklung nach Potenzen von $\xi - \bar{\xi}(T, v)$ wegen $A(T, v, \bar{\xi}(T, v)) = 0$ in erster Näherung

$$\frac{d\xi}{dt} = \varepsilon \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, v} [\xi - \bar{\xi}(T, v)] \quad [3]$$

Durch Integration folgt hieraus, da $\bar{\xi}(T, v)$ konstant ist,

$$\xi(t) = \bar{\xi}(T, v) + C \cdot e^{-t/\tau_v} \quad [4]$$

mit

$$\tau_v = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{T, v}. \quad [5]$$

C ist eine Integrationskonstante, deren Wert die anfängliche Abweichung vom Gleichgewicht gibt; τ_v ist die Relaxationszeit bei konstanten T und v .

Sind andererseits s und v beim Relaxationsprozeß konstant, so wählt man zweckmäßig s und v als unabhängige Variable und erhält analog aus [1]

$$\frac{d\xi}{dt} = \varepsilon \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{s, v} [\xi - \bar{\xi}(s, v)]. \quad [6]$$

Nun ist $\bar{\xi}(s, v)$ konstant (nicht aber $\bar{\xi}(T, v)$, da sich die Temperatur unter der jetzt vorliegenden Bedingung konstanter Entropie ändern kann), und es folgt mit einer Integrationskonstanten C

$$\xi(t) = \bar{\xi}(s, v) + C \cdot e^{-t/\tau_{sv}}, \quad [7]$$

wobei nun

$$\tau_{sv} = - \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{s, v} \quad [8]$$

die Relaxationszeit bei konstanten s und v ist. Das Verhältnis dieser beiden Relaxationszeiten enthält nicht die geschwindigkeitsbestimmende Größe ε , ist also eine rein thermodynamische Größe. Aus allgemeinen thermodynamischen Betrachtungen folgt die Ungleichung (2)

$$\tau_{sv} \leq \tau_{Tv}. \quad [9]$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur dann, wenn $(\partial \xi / \partial A)_{s, v} = (\partial \xi / \partial A)_{T, v}$ und damit $(\partial \xi / \partial T)_{A, v} = 0$; d. h., wenn die Lage des Gleichgewichts bei festgehaltenem Volumen nicht von der Temperatur abhängt.

In analoger Weise definiert man die Relaxationszeiten τ_{sp} , τ_{Tp} für die Relaxation bei konstanten s, p bzw. T, p und gewinnt für sie die Ungleichungen

$$\tau_{sv} \leq \tau_{Tv} \leq \tau_{Tp}; \quad \tau_{sv} \leq \tau_{sp} \leq \tau_{Tp}, \quad [10]$$

die, ebenso wie [9], eng mit dem le Chatelier-Braunschen Prinzip zusammenhängen. Es gilt dann und nur dann

$$\tau_{sv} = \tau_{Tv} \quad \text{wenn} \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{v,A} = 0,$$

$$\tau_{sv} = \tau_{sp} \quad \text{wenn} \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{s,A} = 0,$$

$$\tau_{sp} = \tau_{Tp} \quad \text{wenn} \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{p,A} = 0,$$

$$\tau_{Tv} = \tau_{Tp} \quad \text{wenn} \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial v} \right)_{T,A} = 0,$$

$$\tau_{sv} = \tau_{Tv} = \tau_{sp} = \tau_{Tp} \quad \text{wenn im Gleichgewicht} \\ \xi \text{ von } T \text{ und } v \text{ unabhängig} \\ \text{ist.}$$

Am Falle [9] wollen wir versuchen, diese Ungleichungen auch anschaulich klar zu machen. Wir betrachten ein Molekülgas mit einer Translations- und Rotations-temperatur T . Die Besetzung des (hier allein berücksichtigten) ersten angeregten Schwingungsniveaus sei größer, als es dem Boltzmann-Faktor zur Temperatur T entspreche. Wir wählen als inneren Parameter ξ die innere Temperatur $T_i > T$,

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d}{dt} (\xi - \xi_0) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{v,\xi} (T - T_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{T,\xi} (v - v_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,v} (\xi - \xi_0), \quad [12]$$

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,\xi} (T - T_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,\xi} (v - v_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial \xi} \right)_{T,v} (\xi - \xi_0) \quad [13]$$

definiert als die Systemtemperatur, bei welcher die gegebene Besetzung der Schwingungsniveaus im thermodynamischen Gleichgewicht mit Translation und Rota-

abhängige Variable eine beliebige Zeitabhängigkeit vorgeschrieben werden, jedoch mit der Einschränkung, daß dabei keine großen Abweichungen von einem festen Bezugszustand T_0, v_0, ξ_0 mit $\xi_0 = \bar{\xi}(T_0, v_0)$ auftreten. Neben [1] ziehen wir noch die Zustandsgleichung

$$p = p(T, v, \xi) \quad [11]$$

heran, die wir je nachdem auch in der Form $p = p(s, v, \xi)$ usw. verwenden werden. Da wir zwei der unabhängigen Veränderlichen als vorgegeben annehmen, so können [1] und [11] dazu dienen, die übrigen der Größen p, T, v, ξ zu ermitteln. Eliminieren wir ξ , so bleibt eine Beziehung zwischen p, T, v und ihren zeitlichen Ableitungen übrig, die wir als dynamische Zustandsgleichung in differentieller Form bezeichnen.

In der Umgebung des Bezugszustandes T_0, v_0, ξ_0 lauten [1] und [11] unter Vernachlässigung höherer Entwicklungsglieder

mit $p_0 = p(T_0, v_0, \xi_0)$. Alle partiellen Ableitungen sind für den Bezugszustand zu nehmen. Elimination von $\xi - \xi_0$ führt mit einfachen Umrechnungen auf

$$p - p_0 + \tau_{Tv} \dot{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v,A} [T - T_0 + \tau_{pv} \dot{T}] + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T,A} [v - v_0 + \tau_{Tp} \dot{v}]. \quad [14]$$

tion wäre. Bei konstanten T, v erfordert der Relaxationsvorgang eine Abkühlung vom Anfangswert T_i der inneren Temperatur auf T . Werden jedoch s und v festgehalten, so wird sich beim Relaxationsvorgang T vergrößern (Energieübertragung vom Schwingungsfreiheitsgrad in die Freiheitsgrade der Translation und Rotation); der Relaxationsvorgang bedeutet also eine Einstellung vom Anfangswert T auf einen höheren Endwert und eine geringere

Als neue Relaxationszeit tritt hier noch τ_{pv} auf; sie ist analog zu [5] und [8] durch

$$\tau_{pv} = -\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{p,v} \quad [15]$$

definiert und bezieht sich auf die Temperaturrelaxation bei konstanten p, v .

Setzt man den Druck in der Zustandsgleichung [11] als Funktion von s, v an, so ergibt sich auf analoge Weise und äquivalent mit [14]

$$p - p_0 + \tau_{sv} \dot{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_{v,A} [s - s_0 + \tau_{pv} \dot{s}] + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s,A} [v - v_0 + \tau_{s,p} \dot{v}]. \quad [16]$$

Abnahme der inneren Temperatur als bei festen T, v und ist dementsprechend schneller „beendet“.

3. Die dynamische Zustandsgleichung

Während wir bisher die Gleichung [1] nur für solche Verhältnisse betrachtet haben, bei denen zwei unabhängige Variable festgehalten werden, soll jetzt für zwei un-

Je nach den gegebenen Bedingungen kann [14] oder [16] bequem sein. [15] reduziert sich für adiabatische Bedingungen, $s = s_0, \dot{s} = 0$ auf die bekannte akustische Zustandsgleichung.

Bei sehr langsamen Zustandsänderungen kann man die zeitlichen Ableitungen in [14] und [16] vernachlässigen und kommt dann auf die statische Zustandsgleichung zurück. Bei sehr schnellen Zustandsänderungen

sind dagegen $p - p_0$, $T - T_0$ (bzw. $s - s_0$) und $v - v_0$ vernachlässigbar; Integration nach der Zeit liefert dann unter Beachtung von [5], [8] und [16]

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \xi} (T - T_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, \xi} (v - v_0)$$

und eine entsprechende Gleichung mit s bzw. s_0 an Stelle von T bzw. T_0 . Diese Beziehung hat wieder die Form einer statischen Zustandsgleichung, jetzt aber bei konstantem ξ . Das ist unmittelbar verständlich, da bei genügend schnellen Zustandsänderungen die Umwandlung nicht mehr folgen kann, also ξ konstant bleibt.

Bemerkenswert ist der Spezialfall $\tau_{Tp} = \tau_{Tp}$ (und analog der Spezialfall $\tau_{sv} = \tau_{sp}$). Dann ist, abgesehen von einem trivialen Ausnahmefall (wenn nämlich in der Umgebung des Bezugzustandes s nur von T , p nur von v und A nur von ξ abhängt), auch $\tau_{Tp} = \tau_{pv}$. [14] läßt sich dann unmittelbar integrieren zu

$$p - p_0 = A e^{-t/\tau_{Tp}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, A} (T - T_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, A} (v - v_0).$$

Abgesehen von einem exponentiell mit der Zeit abfallenden Glied, das nach hinreichend langer Zeit verschwindet und dessen Koeffizient A ohnehin gleich Null ist, wenn die vorgeschriebene Zustandsänderung $T(t)$, $v(t)$ von einem Gleichgewichtszustand ausgeht, ist dies gerade die statische Zustandsgleichung $p = p(T, v)$. Die innere Umwandlung tritt dann in Zusammenhang zwischen p , T , v nicht in Erscheinung. Ein solches System, das also bei isothermen Zustandsänderungen keine Relaxation des Druckes bei Volumenänderungen zeigt, kann aber wohl unter adiabatischen Bedingungen eine solche Relaxation besitzen und umgekehrt; denn die Bedingung $\tau_{Tp} = \tau_{Tp}$, welche dafür notwendig ist, zieht im allgemeinen nicht die Bedingung $\tau_{sv} = \tau_{sp}$ nach sich. Es kann sich also eine innere Umwand-

Ein Beispiel hierfür ist die schon einmal erwähnte Relaxation der Schwingungswärme in Gasen, die auf der Gleichgewichtseinstellung der Besetzungszahlen der Schwingungsniveaus der Moleküle beruht. Da die Molzahl hierbei erhalten bleibt, so lautet die Zustandsgleichung $p v = n R T$ (n = gesamte Molzahl im Gramm), enthält also die Besetzungszahlen, d. h. die innere Variable nicht. Bei isothermen Änderungen bleibt somit das Produkt $p v$ konstant, die dynamische Zustandsgleichung reduziert sich bei konstantem T auf die statische, trotz eines eventuellen Ablaufs innerer Umwandlungen. Dies gilt sogar, wenn wir nicht nur eine innere Umwandlung, sondern alle Übergänge zwischen den Rotations- und Schwingungsniveaus der Moleküle zu berücksichtigen haben. Bei adiabatischen Zustandsänderungen ist jedoch die Zustandsgleichung eine echte dynamische. Das folgt sowohl aus der Thermodynamik

eines solchen Systems, wie aus der beobachteten Absorption und Dispersion von Schallwellen.

Der differentiellen Form der dynamischen Zustandsgleichung [14] bzw. [16] stellen wir nun eine integrale Form gegenüber, die insbesondere bei komplizierten Systemen den Vorzug verdient und die den Zusammenhang der thermodynamischen Theorie mit der Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen unmittelbar erkennen läßt.

Wir vereinfachen die Schreibweise etwas, indem wir die Abweichungen vom Bezugzustand durch $\bar{v} = v - v_0$, $\bar{p} = p - p_0$, $\bar{s} = s - s_0$, $\bar{T} = T - T_0$ bezeichnen.

Aus [16] folgt dann durch Integration dieser Differentialgleichung in p nach einfachen Umformungen

$$\begin{aligned} \bar{p}(t) = A e^{-t/\tau_{sv}} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{v, \xi} \cdot \bar{s}(t) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \cdot \bar{v}(t) - \left(\frac{1}{\tau_{sv}} - \frac{1}{\tau_{pv}} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \int_0^{\infty} \bar{s}(t-u) e^{-u/\tau_{sv}} du \\ - \left(\frac{1}{\tau_{sv}} - \frac{1}{\tau_{sp}} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \cdot \int_0^{\infty} \bar{v}(t-u) e^{-u/\tau_{sv}} du \quad [17] \end{aligned}$$

lung in einer Relaxation zwischen p und v äußern oder nicht äußern, je nachdem, welche Bedingungen vorliegen.

Entsprechend ergibt sich, wenn man [16] als Differentialgleichung in v auffaßt, durch Integration

$$\begin{aligned} \bar{v}(t) = B e^{-t/\tau_{sp}} + \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_{p, \xi} \bar{s}(t) + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \bar{p}(t) + \left(\frac{1}{\tau_{pv}} - \frac{1}{\tau_{sp}} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{p, \xi} \int_0^{\infty} \bar{s}(t-u) e^{-u/\tau_{sp}} du \\ + \left(\frac{1}{\tau_{sv}} - \frac{1}{\tau_{sp}} \right) \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \int_0^{\infty} \bar{p}(t-u) e^{-u/\tau_{sp}} du. \quad [18] \end{aligned}$$

Der Augenblickswert von $\bar{p}$ (bzw. von $\bar{v}$, setzt sich also zusammen aus einem Anteil) der durch die Augenblickswerte von $\bar{v}$ und $\bar{s}$ (bzw. $\bar{p}$ und $\bar{s}$) bestimmt ist und aus einem anderen Anteil, in dem alle früheren Werte von $\bar{v}$ und $\bar{s}$ (bzw. von $\bar{p}$ und $\bar{s}$) mit exponentiell abnehmenden Gewichten eingehen. Im Augenblickswert von $\bar{p}$ (bzw. von $\bar{v}$) wirken also alle früheren Werte der beiden anderen Veränderlichen nach. Der Summand mit dem Koeffizienten A bzw. B kann weggelassen werden. Verfolgt man das System von einem Gleichgewichtszustand aus ($v = 0$, $\xi = \xi_0$ und $\bar{p} = 0$ für $t < 0$, so ist $A = B = 0$; ist jedoch der Anfangszustand kein Gleichgewichtszustand, so

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \sum_{l,k} \varepsilon_{ik} \left(\frac{\partial A_k}{\partial \xi_l} \right)_{v,s} (\xi_l - \xi_{l0}) + \sum_k \varepsilon_{ik} \left(\frac{\partial A_k}{\partial v} \right)_{\xi,s} (v - v_0), (i = 1, 2, \dots, n). \quad [24]$$

brauchen A und B zwar nicht zu verschwinden, aber nach Verlauf einer Zeit $\gg \tau_{sv}, \tau_{sp}$ wird das Glied mit dem Faktor A bzw. B vernachlässigbar klein, und so lange wird man stets warten, wenn man sinnvolle Messungen am System durchführen will.

Die Funktionen

$$\alpha_1(u) = \left(\frac{1}{\tau_{sv}} - \frac{1}{\tau_{sp}} \right) e^{-u/\tau_{sv}}, \alpha_2(u) = \left(\frac{1}{\tau_{sv}} - \frac{1}{\tau_{pv}} \right) e^{-u/\tau_{sv}} \quad [19]$$

und

$$\beta_1(u) = \left(\frac{1}{\tau_{sv}} - \frac{1}{\tau_{sp}} \right) e^{-u/\tau_{sp}}, \beta_2(u) = \left(\frac{1}{\tau_{pv}} - \frac{1}{\tau_{sp}} \right) e^{-u/\tau_{sp}} \quad [20]$$

bezeichnet man als Nachwirkungsfunktionen des Druckes bzw. Volumens bei Änderungen des Volumens und der Entropie bzw. des Druckes und der Entropie.

Analoge Ergebnisse gewinnt man aus [14].

4. Thermodynamische Systeme mit endlich vielen inneren Umwandlungen

Wir betrachten nun ein System mit endlich vielen inneren Umwandlungen. Sie seien durch Reaktionslaufzahlen oder unabhängige Konzentrationen oder in geeigneter Weise definierte innere Temperaturen oder sonstige Variable $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ beschrieben. Durch die Gibbssche Beziehung $du = Tds - pdv - \sum_{i=1}^n A_i d\xi_i$ seien ihnen Affinitäten $A_1, A_2, \dots, A_n$ zugeordnet, die von s, v und den ξ_i abhängen. Sie verschwinden im Gleichgewicht. Dann gilt für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei kleinen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht nach der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \sum_{k=1}^n \varepsilon_{ik} A_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad [22]$$

Die ε_{ik} können auch hier als nur von den Daten eines Bezugszustandes T_0, v_0 abhängig angenommen werden, in dessen Nähe sich das System befinden möge. Für sie gelten die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad [23]$$

Wir beschränken uns nun, soweit nichts anderes gesagt wird, auf adiabatische Zustandsänderungen, für die wir in derselben Näherung, in welcher [22] gilt, $s = \text{constant} = s_0$ setzen können. Dann ist

Es ist nun zweckmäßig und möglich, n linear unabhängige Linearkombinationen der ξ_i und zugeordnete Affinitäten so einzuführen, daß $-(\partial A_k / \partial \xi_l)_{v,s}$ in den Einheits-tensor transformiert und ε_{ik} diagonal wird (2). Dazu ist nur vorauszusetzen, daß $U(s_0, v_0, \xi_i)$ für $\xi_i = \xi_{i0}$ ein absolutes Minimum besitzt und daß alle Reaktionen wirklich ablaufen.

Diese Transformation bewirkt, daß die quadratische Form der inneren Energie bei konstanten $s = s_0, v = v_0$ für die neuen

inneren Variablen gleich der halben Summe der Quadrate der neuen Affinitäten ist und daß sich die quadratische Form der Entropieerzeugung auf eine Summe der Quadrate der neuen Affinitäten mit positiven Koeffizienten reduziert. Wir nehmen nun hier und im folgenden an, unsere ξ_i und A_i hätten bereits diese Eigenschaft, dann ist also bei konstanten $s = s_0, v = v_0$, natürlich nur in Gleichgewichtsnähe,

$$u = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n A_i^2; \quad \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n A_i \frac{d\xi_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{T\tau_i} A_i^2.$$

Diese simultane Transformation zweier quadratischer Formen auf Hauptachsen erinnert an die entsprechende Transformation der kinetischen und potentiellen Energie von mechanischen Systemen in der Umgebung einer Gleichgewichtslage, die unmittelbar auf die Normalschwingungen und ihre Eigenfrequenzen führt. Den Normalkoordinaten kommt jedoch häufig keine einfache geometrische Bedeutung am me-

chanischen System zu; vielmehr hängen sie meist in recht unübersichtlicher Weise mit einfachen geometrischen Daten des Systems zusammen. Dies gilt ganz entsprechend für die inneren „Normal“ Variablen von thermodynamischen Systemen mit Relaxation. Als einfache innere Variable würde man solche bezeichnen, die einzelnen molekularen Mechanismen zugeordnet sind. Die Normalvariablen entsprechen dann meist wenig übersichtlichen Kombinationen der einzelnen Mechanismen und jede gemessene Relaxationszeit ist stets einer Normalvariablen und damit meist nicht einem einzigen molekularen Mechanismus, sondern einer gewissen Kombination aller Mechanismen zugeordnet. Komplizierend tritt noch hinzu, daß die Normalvariablen bei konstanten s, v in der Regel andere sind als bei konstanten s, p oder T, v oder T, p .

Nach unserer Voraussetzung, daß die ξ_i bereits Normalvariable seien, folgt mit $\varepsilon_{ik} = \frac{1}{\tau_i} \delta_{ik} (\tau_i > 0, \delta_{ik} = 1 \text{ für } i = k, \delta_{ik} = 0 \text{ für } i \neq k)$

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} (\xi_i - \xi_{i0}) + \frac{1}{\tau_i} \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{s, \xi} (v - v_0). \quad [25]$$

Die Gesamtheit der τ_i ist das Relaxationspektrum (= Gesamtheit der Relaxationszeiten) für konstante s, v , wie man unmittelbar durch Integration von [25] mit $v \equiv v_0$ erkennt. Aus [25] und der Zustandsgleichung, entwickelt um den Bezugszustand $s = s_0, v = v_0, \xi_i = \xi_{i0} = \xi_i(s_0, v_0)$,

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} (v - v_0) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial p}{\partial \xi_i} \right)_{s, v} (\xi_i - \xi_{i0}) \quad [26]$$

lassen sich die $\xi_i - \xi_{i0}$ eliminieren, und es entsteht die dynamische Zustandsgleichung in formaler Schreibweise

$$p - p_0 = \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial p}{\partial \xi_i} \right)_{s, v} \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial v} \right)_{s, A} \frac{1}{1 + \tau_i D} \right\} (v - v_0) \quad [27]$$

D bedeutet den Differentialoperator d/dt . Aus dieser formalen Gestalt ergibt sich die wirkliche Gestalt durch Wegmultiplizieren der Nenner $1 + \tau_i D$. [27] verknüpft also $p - p_0, v - v_0$ und die zeitlichen Ableitungen dieser Variablen bis zur n -ten, wenn die Summe in [27], eventuell durch Zusammenfassung, genau n Glieder mit verschiedenem τ_i enthält.

Wir schreiben für [27] kurz

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \cdot \left[1 - \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i^2}{1 + \tau_i D} \right] (v - v_0), \quad [28]$$

worin

$$\delta_i^2 = \left(\frac{\partial v}{\partial \xi_i} \right)_{s, p} \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial v} \right)_{s, A}. \quad [29]$$

Aus den thermodynamischen Stabilitätsbedingungen schließt man auf

$$0 \leq \delta_i^2 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^n \delta_i^2 < 1. \quad [30]$$

Die Relaxationszeiten τ_i und die Werte der Koeffizienten δ_i hängen offenbar von unserer speziellen Wahl der inneren Variablen nicht ab, wohl aber die spezielle Darstellung [29] der δ_i^2 .

Analog erhält man durch Wahl von p und ξ_i als unabhängigen Variablen

$$v - v_0 = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \left[1 + \sum_{i=1}^n \frac{\partial_i^2}{1 + \sigma_i D} \right] (p - p_0) \quad [31]$$

mit nichtnegativen ∂_i^2 . Die σ_i sind die adiabatischen Relaxationszeiten bei konstantem Druck.

Sind die τ_i alle voneinander verschieden und alle $\delta_i^2 > 0$, so sind auch die σ_i voneinander verschieden und alle $\partial_i^2 > 0$, und wenn die τ_i und σ_i alle der Größe nach geordnet sind, so gilt (2)

$$\tau_1 < \sigma_1 < \tau_2 < \sigma_2 < \dots < \tau_n < \sigma_n. \quad [32]$$

Die Relaxationszeiten τ_i bei konstanten s, v werden also von den Relaxationszeiten σ_i bei konstanten s, p in dem Sinne getrennt, daß die größte Relaxationszeit τ_n des ersten Spektrums kleiner ist als die größte σ_n des zweiten Spektrums. Wir schreiben für diesen Sachverhalt kurz

$$Sp(s, p) \not\asymp Sp(s, v) \quad [33]$$

Analog lassen sich für die Relaxationszeiten bei anderen konstant gehaltenen Variablen die Beziehungen gewinnen

$$Sp(T, p) \not\asymp Sp(T, v), \quad Sp(T, v) \not\asymp Sp(s, v), \\ Sp(T, p) \not\asymp Sp(s, p). \quad [34]$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß zwei Relaxationsspektren, die durch eine solche Beziehung verknüpft sind, keine mehrfachen Relaxationszeiten besitzen und daß die δ_i und ∂_i und die ihnen bei den anderen Spektren jeweils entsprechenden Größen alle von Null verschieden sind.

Wir kehren nun wieder zu [28] und [31] zurück. Im allgemeinen Fall brauchen weder die τ_i alle voneinander, noch die δ_i alle von Null verschieden zu sein. Durch geeignete Zusammenfassung folgt dann aber stets aus [28] und [31]

$$p - p_0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \left[1 - \sum_{i=1}^r \frac{\delta_i'^2}{1 + \tau_i D} \right] (v - v_0), \quad [35]$$

$$v - v_0 = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \left[1 + \sum_{i=1}^r \frac{\vartheta_i'^2}{1 + \sigma_i D} \right] (p - p_0), \quad [36]$$

gegebenenfalls mit anderer Numerierung der τ_i und σ_i , und es ist $r \leq n$, $\delta_i \neq 0$, $\vartheta_i \neq 0$. Unter Umständen kann die Summe in [35] und damit auch in [36] ganz wegfallen. Die τ_i bzw. σ_i ($i = 1, 2, \dots, r$) sind die Relaxationszeiten, welche sich in der dynamischen Zustandsgleichung auswirken. Wir nennen sie die effektiven Relaxationszeiten und ihre Gesamtheit das effektive Relaxationsspektrum $Sp_e(s, v)$ bzw. $Sp_e(s, p)$ bei konstanten s, v bzw. s, p . Auch für sie gilt bei geeigneter Numerierung

$$\tau_1 < \sigma_1 < \tau_2 < \sigma_2 < \dots < \tau_r < \sigma_r. \quad [37]$$

Dies ergibt sich unmittelbar, wenn man [35] nach $v - v_0$ auflöst und mit [36] vergleicht.

Analoge Beziehungen und Aussagen ergeben sich, wenn statt der Entropie die Temperatur konstant gehalten wird. Die Zahl der effektiven Relaxationszeiten braucht hier jedoch nicht gleich r zu sein. In dem oben erwähnten Beispiel der Schwingungs- und Rotationsrelaxation ist die Zahl der isothermen effektiven Relaxationszeiten selbst bei Berücksichtigung aller Übergangsmöglichkeiten gleich Null, während die Zahl der adiabatischen effektiven Relaxationszeiten stets von Null verschieden ist.

Aus der differentiellen Form [35] bzw. [36] der dynamischen Zustandsgleichung folgt mit Hilfe der für $\tau > 0$ gültigen Identität

$$x(t) = (1 + \tau D) \int_0^\infty x(t-u) e^{-u/\tau} \frac{du}{\tau} \quad [38]$$

sofort die integrale Form $(p - p_0 = p, v = v_0 - \bar{v})$

$$\bar{p}(t) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \left[\bar{v}(t) - \int_0^\infty \bar{v}(t-u) \left(\sum_{i=1}^r \frac{\delta_i'^2}{\tau_i} e^{-u/\tau_i} \right) du \right], \quad [39]$$

$$\bar{v}(t) = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \left[\bar{p}(t) - \int_0^\infty \bar{p}(t-u) \left(\sum_{i=1}^r \frac{\vartheta_i'^2}{\sigma_i} e^{-u/\sigma_i} \right) du \right]. \quad [40]$$

Hierin sind die Lösungen der homogenen Gleichung

$$(1 + \tau_1 D) \cdots (1 + \tau_r D) \bar{p}(t) = 0 \text{ bzw. } (1 + \sigma_1 D) \cdots (1 + \sigma_r D) \bar{v}(t) = 0.$$

mit der früheren Begründung weggelassen. Entsprechende Gleichungen zu [39] und [40] ergeben sich bei isothermen Verhältnissen.

Damit ist die Formulierung der Nachwirkungstheorie gewonnen, die adiabatischen Nachwirkungsfunktionen sind

$$\alpha(u) = \sum_{i=1}^r \frac{\delta_i'^2}{\tau_i} e^{-u/\tau_i}, \quad \beta(u) = \sum_{i=1}^r \frac{\vartheta_i'^2}{\sigma_i} e^{-u/\sigma_i} \quad [41]$$

Die σ_i, ϑ_i' sind durch die τ_i, δ_i' eindeutig bestimmt und umgekehrt.

Wir bemerken noch ausdrücklich, daß in einem effektiven Relaxationsprozeß der Nachwirkungstheorie mehrere elementare Relaxationsprozesse (mehrere molekulare Mechanismen) mit gleichen Relaxationszeiten zusammengefaßt sein können, daß andererseits aber ein elementarer Relaxationsprozeß (ein molekularer Mechanismus) sich nicht notwendig in einem effektiven Relaxationsprozeß zu äußern braucht, ferner, daß eine effektive Relaxationszeit unter isothermen Bedingungen sich in mehrere effektive Relaxationszeiten unter adiabatischen Bedingungen aufspalten oder auch gar nicht in Erscheinung treten kann und umgekehrt.

Alle bisherigen Überlegungen und auch viele der folgenden lassen sich fast wörtlich auf den Fall dielektrischer Relaxation übertragen; man braucht dazu nur $p - p_0$ durch die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$, $v - v_0$ durch die elektrische Verschiebungsdichte $\mathfrak{D}$ zu ersetzen und erhält dann die Beschreibung der dielektrischen Relaxationserscheinungen durch die dynamische Zustandsgleichung in differentieller Form (die dynamische Erweiterung des statischen Zusammenhangs $\mathfrak{D} = \epsilon \mathfrak{E}$) oder durch die Nachwirkungsfunktionen.

5. Relaxationsspektren in Systemen mit unendlich vielen inneren Umwandlungen

Wir wollen nun versuchen, die Ergebnisse des letzten Abschnittes auf thermodynamische Systeme mit unendlich vielen inneren Variablen ξ_i zu übertragen. Daß es Systeme gibt, die so aufgefaßt werden können, wird in Abschnitt 7 an einem Beispiel gezeigt. Auf die Frage, wie weit man solche Systeme noch als thermodynamische bezeichnen kann, werden wir andeutungsweise in Abschnitt 8 zu sprechen kommen.

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die inneren Variablen ξ_i eine diskrete Gesamtheit bilden. Dann lassen sich zu-

nächst alle Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes übernehmen, soweit in ihnen nicht von der Existenz von Normalvariablen Gebrauch gemacht ist. Das sind zunächst nur die Gleichungen [22] bis [24], in denen $i = 1, 2, \dots$, während sich die Summen von $k = 1$ bis ∞ erstrecken. Eine genauere mathematische Analyse, etwa mit der Theorie der unendlichen Matrizen oder den Methoden der Integralgleichungstheorie zeigt jedoch, daß bei richtiger und im übrigen naheliegender Interpretation auch alle Folgerungen des vorhergehenden Abschnittes im wesentlichen richtig bleiben, soweit sie nicht die Normalvariablen explizit enthalten. Dies sind die Gleichungen [28] und [30] bis [41]. Es ist nur zu beachten, daß bei Problemen mit unendlich vielen inneren Umwandlungen die Relaxationsspektren nicht mehr diskret zu sein brauchen, sondern kontinuierlich sein oder kontinuierliche Anteile enthalten können.

An Stelle von [39], [40] und [41] tritt dann

$$\bar{p}(t) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \left[\bar{v}(t) - \int_0^t \bar{v}(t-u) \alpha(u) du \right], \quad [42]$$

$$\bar{v}(t) = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \left[\bar{p}(t) + \int_0^t \bar{p}(t-u) \beta(u) du \right]. \quad [43]$$

Die Nachwirkungsfunktionen sind nun allgemein als Stieltjes-Integrale mit nicht abnehmenden (vgl. [30]) Funktionen $\varphi(\lambda)$ und $\psi(\lambda)$ zu schreiben

$$\alpha(u) = \int_0^\infty e^{-\lambda u} d\varphi(\lambda), \quad \beta(u) = \int_0^\infty e^{-\lambda u} d\psi(\lambda) \quad (u \geq 0). \quad [44]$$

$\varphi(\lambda)$ und $\psi(\lambda)$ charakterisieren die effektiven Relaxationsspektren bei konstanten s, v bzw. s, p . Ihre Sprungstellen entsprechen diskreten Relaxationszeiten $1/\lambda$, Intervalle, in denen sie stetig wachsen, entsprechen kontinuierlichen Anteilen des Relaxationsspektrums. Die Nachwirkungsfunktionen sind in $0 \leq u < \infty$ totalmonoton, d. h. sie sind dort beliebig differenzierbar, und ihr n -ter Differentialquotient ($n = 0, 1, 2, \dots$) ist von Null verschieden und besitzt das Vorzeichen von $(-1)^n$.

Zwischen den beiden Spektren $\varphi(\lambda)$ und $\psi(\lambda)$ besteht ein einfacher Zusammenhang. Man gewinnt ihn entweder über die Laplace-Transformation der Gleichungen [42] und [43] mit Anwendung des Faltungssatzes oder unmittelbarer, wenn man $\bar{v}(t)$ und damit auch $\bar{p}(t)$ proportional zu $e^{i\omega t}$ mit beliebigem (auch komplexem) ω an-

setzt, damit in [42] und [43] eingeht, dort auch $\alpha(u)$ und $\beta(u)$ aus [44] einsetzt und nach u integriert. Es ergibt sich

$$\left\{ 1 - \int_0^\infty \frac{d\varphi(\lambda)}{\lambda + i\omega} \right\} \cdot \left\{ 1 + \int_0^\infty \frac{d\psi(\lambda)}{\lambda + i\omega} \right\} = 1. \quad [45]$$

Diese Beziehung erlaubt in bekannter Weise $\psi(\lambda)$ zu berechnen, wenn $\varphi(\lambda)$ bekannt ist und umgekehrt (vgl. z. B. (3), (4)).

Ist das effektive Relaxationsspektrum $Sp_e(s, v)$ diskret, so ist $\varphi(\lambda)$ bis auf Sprungstellen konstant; dasselbe gilt dann auch für $\psi(\lambda)$, und auch $Sp_e(s, p)$ ist diskret. Aus [45] folgt dann das Analogon zu [37]

$$Sp_e(s, p) \not\supset Sp_e(s, v). \quad [46]$$

Ebenso folgt: Enthält das $s\vartheta, v$ -Spektrum auch kontinuierliche Anteile, so enthält das $s\vartheta, p$ -Spektrum kontinuierliche Anteile in denselben Bereichen. Dieser Satz ist fast selbstverständlich, wenn man das kontinuierliche System als Grenzfall eines diskreten Spektrums mit sehr dicht liegenden Relaxationszeiten auffaßt; denn dann liegt nach einem Satz des letzten Abschnittes zwischen je zwei Relaxationszeiten von $Sp_e(s, v)$ eine solche von $Sp_e(s, p)$ und umgekehrt. Aber — und das ist nun bemerkenswert — diejenige Relaxationszeit von $Sp_e(s, v)$, welche außerhalb von $Sp_e(s, p)$ liegt, schließt nicht etwa das kontinuierliche Spektrum ab, sondern tritt außerhalb desselben als diskrete oder isolierte Relaxationszeit in Erscheinung.

Wir zeigen dies an einem Beispiel, einem Streckenspektrum mit konstanter Belegung. Sei $\varphi(\lambda) = 0$ für $0 \leq \lambda < a$, $\varphi(\lambda) = q(\lambda\vartheta - a)$ für $a \leq \lambda \leq b$ und $\varphi(\lambda) = q(b - a)$ für $\lambda > b$. Dann ist mit $i\omega = -z$

$$\int_0^\infty \frac{d\varphi(\lambda)}{\lambda - z} = \int_a^b \frac{q}{\lambda - z} d\lambda = q \ln \frac{b - z}{a - z} \quad [47]$$

und nach [45]

$$\int_0^\infty \frac{d\psi(\lambda)}{\lambda - z} = \frac{q \ln \frac{b - z}{a - z}}{1 - q \ln \frac{b - z}{a - z}}. \quad [48]$$

Das Integral [47] ist überall eindeutig und endlich, wenn wir einen Verzweigungsschnitt längs des Streckenspektrums $a \leq \lambda \leq b$ aus der komplexen z -Ebene ausschließen. Die rechte Seite von [48] ist ebenfalls eindeutig, wenn wir einen Verzweigungsschnitt $a \leq z \leq b$ ausschließen, aber endlich nur mit Ausnahme des Pols z_0 , für den

$$1 = q \ln \frac{b - z_0}{a - z_0} \text{ oder } z_0 = a - \frac{b - a}{e^{1/q} - 1} (< a) \quad [49]$$

gilt. Er liegt außerhalb des Intervalls $a \leq z \leq b$. Ihm entspricht ein Sprung von $\psi(\lambda)$ an der Stelle z_0 von der Größe

$$\Delta \psi = \frac{(b - z_0)(a - z_0)}{q(b - a)} \\ = \frac{b - a}{q} \{(e^{1/q} - 1)(1 - e^{-1/q})\}^{-1} > 0 \quad [50]$$

und eine isolierte Relaxationszeit $\frac{1}{z_0} > \frac{1}{a}$ außerhalb des Intervalls $\left(\frac{1}{b}, \frac{1}{a}\right)$.

Sonst hat $\psi(\lambda)$ nur Wachstumsstellen im Intervall $a \leq \lambda \leq b$. Man ermittelt sie, indem man rechts und links in [48] $z = x + iy$ setzt und den Grenzübergang $\psi \rightarrow 0$ ausführt. Dann ergibt sich

$$d\psi(\lambda) = \frac{q}{\pi^2 q^2 + \left[1 + q \ln \frac{b - \lambda}{\lambda - a}\right]^2} d\lambda, \quad [51]$$

Im übrigen, d. h. für $0 \leq \lambda < z_0, z_0 < \lambda < a, b < \lambda < \infty$, ist $\psi(\lambda)$ jeweils konstant.

Wir fassen zusammen: Dem kontinuierlichen Spektrum $Sp_e(s, v)$ in $\frac{1}{b} \leq \lambda \leq \frac{1}{a}$, (ohne isolierte Relaxationszeit außerhalb) entspricht ein kontinuierliches Spektrum $Sp_e(s, p)$ im selben Intervall mit einer zusätzlichen isolierten Relaxationszeit oberhalb des Intervalls.

6. Die allgemeine lineare Nachwirkungstheorie

Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen führte uns im allgemeinen Fall auf die dynamische Zustandsgleichung [42] bzw. [43] zwischen $\bar{p}(t)$ und $\bar{v}(t)$ mit totalmonotonen Nachwirkungsfunktionen $\alpha(u)$ bzw. $\beta(u)$. [42] und [43] bedingen sich gegenseitig; beide Gleichungen haben folgende Eigenschaften:

1. Sie sind linear und homogen; d. h. führt $\bar{v}_1(t)$ auf $\bar{p}_1(t)$ und $\bar{v}_2(t)$ auf $\bar{p}_2(t)$, so führt $\bar{v}_1(t) + \bar{v}_2(t)$ auf $\bar{p}_1(t) + \bar{p}_2(t)$. Diese Eigenschaft nennt man auch das Superpositionsprinzip.

2. $\bar{p}(t)$ hängt nur von $\bar{v}(t)$ und von den früheren Werten $\bar{v}(t - u)$ mit $u > 0$ ab; entsprechend hängt $\bar{v}(t)$ nur von $\bar{p}(t)$ und den früheren Werten $\bar{p}(t - u)$ mit $u > 0$ ab. $\bar{p}(t)$ ist also nur durch die Vorgeschichte, nicht aber durch das zukünftige Verhalten von $\bar{v}(t)$ bestimmt und umgekehrt.

Diese Eigenschaft nennt man auch das Nachwirkungsprinzip.

3. Alle Punkte der Zeitachse sind gleichwertig; d. h. führt $\bar{v}(t)$ auf $\bar{p}(t)$, so führt $\bar{v}(t + \Delta t)$ mit beliebigem Δt auf $\bar{p}(t + \Delta t)$.

4. Beschränktem $\bar{v}(t)$ entspricht beschränktes $\bar{p}(t)$ und umgekehrt.

Diese Eigenschaften von Systemen mit Relaxationseigenschaften sind so einleuchtend, daß man versuchen könnte, sie nicht als Folgerungen zu gewinnen, sondern sie zur Grundlage einer Relaxationstheorie bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht zu machen. Tatsächlich ist dieser Zugang viel älter als die thermodynamische Methode und führt trotz der wenigen und einfachen Voraussetzungen bereits zu weitreichenden Folgerungen.

Zunächst läßt sich allgemein zeigen, daß zwischen zwei Funktionen $\bar{v}(t)$ und $\bar{p}(t)$, welche diese vier Voraussetzungen erfüllen, ein Zusammenhang von der Gestalt [42] bzw. [43] besteht, vorausgesetzt, daß wir als Nachwirkungsfunktionen auch uneigentliche Funktionen (z. B. vom Typ einer Diracschen δ -Funktion) zulassen.

Der Koeffizient $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, \xi}$ ist natürlich jetzt seiner thermodynamischen Bedeutung weitgehend entkleidet; er gibt einfach an, welcher augenblickliche Drucksprung sich einstellt, wenn vom Gleichgewicht aus $\bar{v}$ sprunghaft geändert wird. Der Index s hat indessen zu bedeuten, daß der Vorgang adiabatisch sein soll. Bei isothermem Vorgang würden [42] und [43] ebenfalls gelten, jedoch mit einem anderen Koeffizienten

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, \xi} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, \xi}$$

und mit anderen Nachwirkungsfunktionen $\alpha(u)$ und $\beta(u)$.

Wir wollen nicht alle möglichen Nachwirkungsfunktionen angeben, sondern nur an einigen charakteristischen Beispielen auf die verschiedenartigen Möglichkeiten hinweisen.

1. Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen liefert als mögliche Nachwirkungsfunktionen in [42]

$$\alpha(u) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{-u/\tau_i} \quad [52]$$

mit $\sum_i A_i < \infty$ und $\sum_i A_i \tau_i < 1$, aber sonst beliebig positiven A_i und τ_i , wobei in [52] statt der Summe noch allgemeiner ein Stieltjes-Integral gesetzt werden kann. Die Nachwirkungsfunktion $\beta(u)$ ist dann eindeutig bestimmt und hat die Gestalt

$$\beta(u) = \sum_{i=1}^{\infty} B_i e^{-u/\sigma_i} \quad [53]$$

mit ebenfalls positiven β_i und σ_i .

2. Eine allgemeinere Klasse von Nachwirkungsfunktionen hat ebenfalls die Gestalt [52] und [53], jedoch mit komplexen A_i und τ_i bzw. B_i und σ_i , die noch gewissen Beschränkungen zu genügen haben. Notwendig ist u. a., daß der Realteil $\frac{1}{\tau_i'}$ von

$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_i'} + i \omega_i$ positiv ist. Hinreichend ist jedenfalls, wenn die A_i und τ_i positiv sind und $\sum A_i < \infty$, $\sum A_i \tau_i' < 1$ ist. Wir sehen davon ab, die notwendigen und hinreichenden Bedingungen zu formulieren, und beschränken uns auf den Fall von zwei Summanden in [52] mit positiven Koeffizienten A und wegen der Realität von $\alpha(u)$ konjugiert komplexen Werten $\frac{1}{\tau_i} =$

$\frac{1}{\tau_0} \pm i \omega_0$. Dann ist

$$\alpha(u) = 2 A e^{-u/\tau_0} \cos \omega_0 u$$

mit $0 < 2 A \tau_0 < 1$. Für harmonische Vorgänge mit der Zeitabhängigkeit $e^{i \omega t}$ folgt aus [42]

$$\bar{p}(t) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \left[1 - \frac{A}{\frac{1}{\tau_0} + i(\omega + \omega_0)} - \frac{A}{\frac{1}{\tau_0} + i(\omega - \omega_0)} \right] \bar{v}(t).$$

$$\bar{v}(t) = \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{s, \xi} \left[\bar{p}(t) + a \bar{p}(t - T) + a^2 \bar{p}(t - 2T) + a^3 \bar{p}(t - 3T) + \dots \right]$$

Das ist aber ein Zusammenhang wie er für gedämpft schwingende Systeme bei periodischer Erregung typisch ist; ω_0 ist die Resonanzfrequenz, τ_0 reziprok zur Dämpfungskonstanten. Wegen der Resonanzeigenschaft solcher Systeme könnte man sie auch als Systeme mit Resonanzrelaxation bezeichnen.

Systeme dieser Art werden von der sogenannten funktionentheoretischen Methode in der linearen Nachwirkungstheorie (3) erfaßt. Als Beispiele hierfür kann man das Verhalten von dielektrischen Medien bei Erregung mit Frequenzen im Bereich des sichtbaren und noch kürzerwelligen Lichts (optische Absorption und Dispersion — hier steht die elektrische Verschiebungsdichte an Stelle von $\bar{v}$, die elektrische Feldstärke an Stelle von $\bar{p}$ —), aber auch feinverteilte Gasbläschen in einer Flüssigkeit nennen. Dieses und ähnliche Systeme sind eigentlich Zweiphasensysteme, in denen die eine Phase fein in der anderen verteilt ist. Für sie ist die Thermodynamik der

irreversiblen Prozesse anwendbar, wenn man die Inhomogenität des Systems explizit berücksichtigt. Eine Auffassung solcher Systeme als echt homogen aber mit geeigneten inneren Variablen ist im Rahmen der thermodynamischen Relaxationstheorie nicht möglich. Durch eine Erweiterung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse scheint sich jedoch eine thermodynamische Relaxationstheorie entwickeln zu lassen, die auch solche, dann als makroskopisch homogen anzusehende Systeme umfaßt, Resonanzrelaxation gibt und mit ihrem Formalismus auch das Verhalten der homogenen dielektrischen Materie bei Frequenzen sichtbaren Lichtes thermodynamisch zu beschreiben erlauben sollte.

3. Eine weitere Gruppe von Nachwirkungsfunktionen enthält uneigentliche Funktionen. Das einfachste Beispiel ist die Funktion

$$\alpha(u) = a \cdot \delta(u - T) \quad (T > 0, a < 1)$$

$$\text{mit } \delta(x) = 0 \quad \text{für } x \neq 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1.$$

Damit folgt aus [42]

$$p(t) = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{s, \xi} \left[\bar{v}(t) - a \bar{v}(t - T) \right].$$

Durch Auflösung nach $\bar{v}(t)$ findet man

und damit

$$\beta(u) = a \delta(u - T) + a^2 \delta(u - 2T) + a^3 \delta(u - 3T) + \dots$$

Ein solches System besitzt sehr merkwürdige Eigenschaften. Es zeigt bei einer plötzlichen Volumenänderung zunächst eine instantane, nach Ablauf einer Zeit T eine nochmalige ruckartige Druckänderung; umgekehrt würden einer plötzlichen Druckänderung eine instantane Volumenänderung und nach Ablauf der Zeiten $T, 2T, 3T$ in geometrischer Progression abnehmende weitere ruckartige Volumenänderungen folgen.

7. Zur dielektrischen Relaxation

Ein einfaches Beispiel zur thermodynamischen Relaxationstheorie eines Systems mit unendlich vielen inneren Veränderlichen ist eine Verteilung von Dipolmolekülen in einer Flüssigkeit. Wir nehmen der Einfachheit halber den feldfreien Fall an und setzen voraus, daß zur Zeit $t = 0$ irgend eine Ab-

weichung von der Gleichgewichtsverteilung vorliegt. Ist $f(\vartheta, \varphi)$ sin ϑ $d\vartheta$ $d\varphi$ der Überschuß der (kugelsymmetrisch angenommenen) Dipole pro Volumeneinheit, deren Richtung im Raumwinkel sin ϑ $d\vartheta$ $d\varphi$ liegt, über den Gleichgewichtswert, so gilt nach Debye für die Einstellung der Gleichgewichtsverteilung

$$\frac{\zeta}{kT} \frac{\partial f}{\partial t} = \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}.$$

ζ ist eine Viskositätskonstante, k die Boltzmann-Konstante. Diese Gleichung entspricht genau der Gleichung [24] mit $v = v_0$. Dies wird noch deutlicher, wenn man Normalvariable $\xi_1, \xi_2, \dots$ einführt. Dies geschieht durch die Transformation von $f(\vartheta, \varphi)$ auf die ξ_i gemäß der Kugelfunktionsentwicklung (wir setzen dabei zur Vereinfachung voraus, daß die anfängliche Verteilung nicht von φ abhängt)

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} \xi_n P_n(\cos \vartheta).$$

Wegen

$$\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} P_n(\cos \vartheta) \right) + n(n+1) P_n(\cos \vartheta) = 0$$

ergibt sich dann durch Koeffizientenvergleich

$$\frac{\zeta}{kT} \frac{\partial \xi_n}{\partial t} = -n(n+1) \xi_n (n=1, 2, \dots)$$

Dieses Gleichungssystem entspricht genau [25] mit $v = v_0$. Zu jeder Normalvariablen ξ_n gehört somit eine Relaxationszeit $\tau_n = \frac{\zeta}{n(n+1)kT}$. Die Gesamtheit dieser Relaxationszeiten bildet das Relaxationspektrum. Je nachdem, ob die Gleichgewichtseinstellung isotherm oder adiabatisch erfolgt, hätte man ζ verschiedene Werte zuzuordnen. Experimentell dürfte immer der adiabatische Fall vorliegen.

Bemerkenswert, aber anschaulich wegen der Kugelfunktionseigenschaften einleuchtend, ist die Tatsache, daß sich im elektrischen Moment nur der langsamste Relaxationsprozeß mit $\tau_1 = \frac{\zeta}{2kT}$ auswirkt; bei der Berechnung des Moments kommt es nämlich auf das Integral

$$\int_0^{\pi} \cos \vartheta f(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \int_{-1}^1 u \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \xi_n P_n(u) du = \frac{2}{3} \xi_1$$

an. D. h., die Relaxation des elektrischen Moments ist allein durch die Relaxation von ξ_1 bedingt.

8. Lineare kinetische Theorien als Relaxationstheorien

Wird schon am eben besprochenen Beispiel die große Tragweite der thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen deutlich, so prägt sie sich noch mehr aus, wenn wir versuchen — und dies erfolgreich —, die kinetischen Fundamentalgleichungen als Relaxationsgleichungen aufzufassen. Tatsächlich haben die kinetischen Fundamentalgleichungen für homogene Systeme mit einer Verteilungsfunktion f die Gestalt

$$\frac{\partial f}{\partial t} = Lf. \quad [54]$$

Beispiele sind die Blochsche Integralgleichung der Metallelektronentheorie und die Boltzmannsche Fundamentalgleichung der kinetischen Gastheorie. L ist ein Operator, in der kinetischen Gastheorie speziell das Stoßintegral. Bei kleinen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht, also von der Fermi-Verteilung bei den Metallelektronen, von der Maxwell-Verteilung im Gas, ist der Operator L in erster Näherung linear. Die Gleichung [54] entspricht dann wieder [24] mit $v = v_0$, und man kann wieder Normalkoordinaten $\xi_1, \xi_2, \dots$ einführen, indem man f nach den Eigenfunktionen der Gleichung $L f_n = -\lambda_n f_n$ entwickelt, und erhält dann mit $f = \sum_i \xi_i f_i$

durch Einsetzen in [54] und Koeffizientenvergleich

$$\frac{d \xi_i}{dt} = -\lambda_i \xi_i.$$

Das Relaxationsspektrum ist durch die reziproken Werte der λ_i gegeben. Auch Änderungen äußerer Parameter, wie z. B. des Volumens, lassen sich analog zu [42] durch ein lineares Zusatzglied mit $v(t)$ als Faktor in [54] erfassen, und schließlich ergibt sich wenigstens prinzipiell — ob auch praktisch durchführbar, ist eine andere Frage — ein systematisches Verfahren zur Herleitung von Näherungen für die so erweiterte Fundamentalgleichung. Es beruht im wesentlichen darauf, daß man bei Änderungen eines äußeren Parameters alle Relaxationszeiten, welche klein gegen die Zeit sind, in welcher merkliche Änderungen auftreten, in erster Näherung als unendlich klein ansehen darf. Das bedeutet, daß man in der Nachwirkungsgleichung [42], welche auch hier gilt, setzen darf

$$\int_0^\infty \bar{v}(t-u) \alpha(u) du = \int_0^\infty \bar{v}(t-u) \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{-u/\tau_i} du$$

$$= \bar{v}(t) \cdot \sum_{i=n+1}^{\infty} A_i \tau_i + \int_0^\infty \bar{v}(t-u) \sum_{i=1}^n A_i e^{-u/\tau_i} du,$$

wenn die Relaxationszeiten τ_{n+1} , τ_{n+2} , ... als klein gegen die Zeiten angesehen werden dürfen, in welchen sich das vorgeschriebene $\bar{v}(t)$ merklich ändert. Solche Systeme, in denen die schnellen Relaxationsprozesse als solche keine Rolle spielen, bezeichnet man als gealterte Systeme.

Diese Auffassung der kinetischen Theorien als der allgemeinsten Beispiele zur thermodynamischen Theorie der Relaxationserscheinungen läßt zugleich diese und die kinetischen Theorien der Relaxationserscheinungen ineinanderfließen. Eine Begründung dieser Auffassung wird ermöglicht, indem man den von Schottky eingeführten Begriff des fiktiven gehemmten Gleichgewichts in vollem Umfang ausnützt; das bedeutet, daß man in Gedanken als Hemmungen alle Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Argumentwerten der Verteilungsfunktion zu Null annehmen darf. Dann kann man aber die Methoden der Thermodynamik anwenden und für ein solches System in einem beliebigen Nichtgleichgewichtszustand, der allerdings vom Gleichgewicht nicht sehr entfernt sein soll, die thermodynamischen Funktionen in Abhängigkeit von der Gesamtheit der Werte der Verteilungsfunktion berechnen. Die Berechtigung dieses Verfahrens zeigt sich schließlich darin, daß die daraus mit der thermodynamischen Schwankungstheorie berechneten Schwankungen mit den nach der statistischen Mechanik berechneten übereinstimmen.

9. Schlußbemerkungen

Der Formalismus und die allgemeinen Gesetze der thermodynamischen Relaxationstheorie dürfen wohl als ziemlich geklärt angesehen werden. In diese Theorie gehen zwei Arten von Größen ein. Die Größen der ersten Art sind die thermodynamischen Funktionen für das fiktive gehemmte Gleichgewicht; sie sind aus der statistischen Mechanik zu gewinnen und für viele Beispiele berechnet. Die Größen der zweiten Art, die phänomenologischen Koeffizienten ε_{ik} in [22], die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Argumentwerten der Verteilungsfunktion in [54], sind ungleich komplizierterer Natur und nur aus schwierigen kinetischen

Überlegungen meist quantenmechanischer Art zu gewinnen. Trotz vieler Ansätze ist auf diesem Gebiet fast noch alles zu tun, gleich um welche Art von Relaxationserscheinungen es sich handelt.

Die Möglichkeit einer thermodynamischen Resonanzrelaxation konnte hier nur angedeutet werden. Wir hoffen bei anderer Gelegenheit auf sie zurückkommen zu können. Dasselbe gilt für die Behandlung der kinetischen Fundamentalgleichungen im Sinne der Relaxationstheorie; es wäre interessant, wenigstens für ein Beispiel, etwa für ein Gasmodell mit starren und glatten Kugeln, die Relaxationsspektren zu ermitteln.

Als Gegenstück zur oben behandelten Druck- und Volumenrelaxation läßt sich weitgehend parallel eine Theorie der elastischen Relaxation in isotropen oder anisotropen Körpern und eine Theorie der dielektrischen und magnetischen Relaxation in anisotropen Körpern entwickeln. Auf die elastischen Körper mit Schub- und Druckrelaxation wird demnächst an anderer Stelle eingegangen werden.

Hinzuweisen ist noch darauf, daß bei vielen Relaxationserscheinungen auch Transportphänomene mitspielen. Sie sind für die akustische Relaxation ausführlich untersucht worden (6).

Literatur

- 1) Kronig, R. de L., Phys. Z. **39**, 823 (1938).
- 2) Meixner, J. Z., Naturforschung **4a**, 594—600 (1949).
- 3) Perron, O., Kettenbrüche (Leipzig u. Berlin, 1929) 2. Aufl.
- 4) Gross, B., Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity (Paris 1953).
- 5) Hiedemann und Spence, Z. Phys. **133**, 109—123 (1952), (dort auch weitere Literatur).
- 6) Meixner, J. Acustica **2**, 101—109, (1952).

Diskussion

Diskussionsleiter: S. Flügge (Marburg/L.)

J. Meixner (Aachen). Als Abschluß meines Referates seien einige Fragen gestellt und einige Punkte angeschnitten, deren Behandlung m. E. für eine Weiterführung der Theorie, sowie für die Deutung experimenteller Befunde interessant sein könnte.

1. Welche einfachen Beispiele lassen sich zur Resonanzrelaxation angeben?

2. Gibt es Systeme mit einer sogenannten "dead time", wie sie als drittes Beispiel im 6. Abschnitt des Referates diskutiert worden sind?

3. Welche Aufschlüsse kann man maximal aus einer gemessenen Dispersions- und Absorptionskurve über das Relaxationsspektrum erhalten, wenn die Größe der

Meßfehler abgeschätzt werden kann? Hierbei handelt es sich um ein rein mathematisches Problem. Wichtige Beiträge hierzu haben bereits Staverman und Schwarzl gegeben; vgl. dazu das Referat von Herrn Staverman.

4. Es sollten für möglichst viele vorgegebene Relaxationsspektren die zugehörigen Retardierungsspektren berechnet werden. Eine erste solche Zusammenstellung findet sich bereits bei B. Gross, *Mathematical Structure of Theories of Linear Viscoelasticity* (Paris 1953).

5. Für möglichst viele Modelle sollten die Relaxationseigenschaften, insbesondere die Relaxationsspektren berechnet werden.

S. Flüge (Marburg). Ich schlage vor, in der Diskussion nacheinander folgende drei Fragenkomplexe zu behandeln:

Erstens: Inwieweit sind die ε_{ik} Zustandsgrößen und wie weit sind sie es nicht? Die zweite Frage wäre die: inwieweit Ihre thermodynamische Theorie auf konkrete Beispiele anwendbar ist. Schließlich bleiben als dritte Fragen die am Ende des Referates angeschnittenen, z. B. das Resonanzverhalten, die Bedeutung des Begriffs "dead time". Mathematische Fragen wollen wir vielleicht auf die Diskussion zum Vortrag Gross vertagen.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Bei der Behandlung von Relaxationserscheinungen mit mehreren Variablen führen Sie die Größen ε_{ik} ein. Damit gestalten sich die Formeln besonders einfach, weil die Matrix, ebenso wie die Matrix der Ableitungen $dA_k/d\xi_l$ ja diagonalisiert ist. Das beruht darauf, daß es eine symmetrische Matrix ist wegen der Onsagerschen Beziehungen. Nun gilt allerdings z. B. für ein System in einem Magnetfeld, daß die ε_{ik} nicht symmetrisch zu sein brauchen. Dann gilt nur, daß beim Umkehr des Magnetfeldes ε_{ik} in ε_{ki} übergehen muß. Man kann also die ε_{ik} -Matrix nicht diagonalisieren, und so können sich Relaxationserscheinungen ergeben, die wesentlich komplizierter sind und nicht in den allgemeinen Formalismus hineinpassen.

J. Meixner (Aachen). Zweifellos liegen hier die Verhältnisse komplizierter. Aber ich denke, daß man auch in diesem Fall zu gewissen allgemeinen Aussagen gelangen kann.

S. Flüge (Marburg). Wie weit kann ein solcher Fall eintreten, gibt es noch weitere Beispiele?

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ich glaube, der Fall tritt außer bei Magnetfeldern nur auf in Systemen, die sich in Rotation befinden, z. B. in einem System in einer Zentrifuge, das ist aber schon sehr künstlich. In einem Magnetfeld kann er aber eigentlich sehr gut auftreten.

J. Meixner (Aachen). Man könnte noch dazu sagen, daß die ε_{ik} natürlich Zustandsfunktionen sind. Sie hängen aber in der Umgebung eines Gleichgewichtes — und man befindet sich in der linearen Theorie stets in der Nähe eines Gleichgewichtes — nur von T, p und von konstanten Parametern des Systems ab. Auch gelten für diese ε_{ik} , wie Onsager und Casimir gezeigt haben, noch Symmetriebeziehungen, die dann besonders einfach sind und besonders einfache Schlußfolgerungen erlauben, wenn man kein Magnetfeld hat. Im Falle des Magnetfeldes werden sie komplizierter.

S. Flüge (Marburg). Bei dem thermodynamischen Aufbau Ihrer Theorie setzen Sie doch dann, wenn Sie von Zustandsfunktionen reden, homogene Systeme vor-

aus. Wie weit ist dies nun in den praktischen Anwendungen tatsächlich erfüllt? Ich kann mir vorstellen, daß Sie bei der Verformung lokale Erhitzung oder Ähnliches bekommen, so daß diese Voraussetzungen häufig werden.

J. Meixner (Aachen). Man kann dazu folgendes sagen: In der akustischen Relaxation ist es ja so, daß man stets Wärmeleitung hat, weil eben Erwärmung und Abkühlung örtlich und zeitlich alternieren. Außerdem treten in der Schallwelle Schubverformungen auf, und so spielt auch die Viskosität eine Rolle. Man kann aber die Betrachtungen erweitern, indem man die Transporterscheinungen explizit mit ansetzt.

S. Flüge (Marburg). Der allgemeine Rahmen bleibt also erhalten, aber Sie erhalten Zusatzglieder. Das heißt aber nicht, daß Sie an Stelle linearer Relationen nicht-lineare Zusatzglieder bekommen? Sonst wäre ja auch der Begriff Relaxationszeit erschüttert!

J. Meixner (Aachen). Nein. Ich habe mich hier mit Absicht auf homogene Systeme beschränkt, um die Darstellung in meinem Referat nicht unnötig zu komplizieren. Im übrigen möchte ich erwähnen, daß man auch die irreversiblen Transportphänomene mit demselben Formalismus, den ich für die inneren Umwandlungen skizziert habe, erfassen kann; man hat dazu nur das System in genügend kleine, aber nicht zu kleine Volumenelemente aufzuteilen und neben den inneren Variablen der einzelnen Volumenelemente etwa deren Temperaturen als zusätzliche innere Variable einzuführen. — Der Einfluß der Wärmeleitung auf die paramagnetische Relaxation ist übrigens vor einiger Zeit von H. Eisenstein*) behandelt worden.

E. Hückel (Marburg/Lahn). Wenn man kein spezielles Problem hat, kann man doch nichts darüber sagen, welche Abweichungen für einen bestimmten Fall als klein anzusehen sind? Ich meine, man kann den Gültigkeitsbereich des linearen Ansatzes doch nicht von vornherein angeben?

J. Meixner (Aachen). Nein, das ist eine Frage für sich. Und z. B. bei chemischen Reaktionen sind die zulässigen Abweichungen vom Gleichgewicht für die linearisierte Theorie relativ klein.

E. Hückel (Marburg/Lahn). Und bei schnell ablaufenden chemischen Reaktionen?

J. Meixner (Aachen). Die Reaktionen können beliebig schnell sein.

E. Hückel (Marburg/Lahn). Ich meine solche, bei denen die Abweichungen groß sind.

J. Meixner (Aachen). Dann ist keine Linearität mehr gewährleistet. Man kann natürlich in jedem Fall experimentell untersuchen, inwieweit die linearisierte Theorie zutrifft, und es zeigt sich, daß ihr Gültigkeitsbereich häufig recht groß ist. Das gilt z. B. für die Relaxation in Hochpolymeren, vor allem aber bei den Transportphänomenen. Für die Wärmeleitung in Gasen unter Normalbedingungen gilt z. B. der lineare Fouriorsche Ansatz wenigstens bis zu Temperaturgradienten von 10000 Grad pro cm.

*) H. Eisenstein, Phys. Rev. 84, 548 (1951).

W. Heywang (Karlsruhe). Ich hätte gerne eine Frage zum Versagen der thermodynamischen Theorie für Oszillationsprobleme angeschnitten. Da sie nur Differentialgleichungen 1. Ordnung enthält, werden experimentelle Ergebnisse mit Oszillationen nicht erfaßt. Zwar läßt sich im bescheidenen Rahmen — d. h. durch einfaches Hinzufügen entsprechender Trägheitsglieder — die Theorie erweitern, doch weiß ich nicht, inwieweit man hierbei vom angenommenen Modell abhängt. Wie kann man ein derartiges Trägheitsglied in den Rahmen einer konsequenten thermodynamischen Theorie einbeziehen und verstehen?

J. Meixner (Aachen). Die Idee, Trägheitsglieder einzuführen, liegt sehr nahe, weil man ja die mechanischen Modelle für die Relaxation mit elastischen Federn und "dashpots" zum Resonanzverhalten bringt, indem man nicht nur am Ende des Modells, sondern im Modell selbst Massen anbringt. Ich kann im Augenblick noch nicht sagen, wie man die freie Energie für ein thermodynamisches System mit analogem Verhalten auffassen soll. Doch scheint mir, daß man über den Formalismus bereits einiges sagen kann. Die freie Energie wird noch die Ableitungen ξ_i der inneren Variablen nach der Zeit enthalten, und die Affinitäten wird man nicht durch die Ableitungen der freien Energie nach den inneren Variablen ξ_i , sondern durch die Variationsableitungen

$$A_i = - \frac{\partial f}{\partial \xi_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial f}{\partial \dot{\xi}_i}$$

zu definieren haben. Ähnlich wie in der Hamiltonschen Mechanik kann man dann den inneren Variablen ξ_i kanonisch konjugierte Variable $\partial f / \partial \dot{\xi}_i$ zuordnen.

W. Heywang (Karlsruhe). Spezieller handelte es sich um eine dielektrisches (ferroelektrisches) Problem in einem Frequenzbereich, in dem eine rein elektrodynamische Behandlung frei von Thermodynamik noch nicht gerechtfertigt erschien, bei dem aber infolge der speziellen Struktur des untersuchten Körpers innere Induktivitäten innerhalb kleinerer Bereiche auftreten konnten. Ich versuchte daher, die die Induktivität beschreibenden Trägheitsglieder in die Thermodynamik einzupassen.

J. Meixner (Aachen). Ich glaube — und das ist im Augenblick nicht mehr als ein Glaubensbekenntnis —, daß man die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse schließlich so weit verallgemeinern kann, daß sie auch dies (den Resonanzfall) leistet; aber ich kann es noch nicht im einzelnen formulieren.

R. A. Sack (Liverpool). Ich habe über dieses Problem in letzter Zeit gearbeitet, zwar nicht vom thermodynamischen Gesichtspunkt, sondern vom statistisch-kinetischen. Es zeigt sich dabei, daß selbst bei der reinen Relaxation, wenn keine Oszillation vorliegt, in gewissen Fällen Trägheitsterme berücksichtigt werden müssen. Wenn man von der Hamiltonschen Funktion des Gesamtsystems ausgeht, so sind die ξ_i gewisse zweckmäßig ausgewählte Koordinaten im Konfigurationsraum, die zusammen mit den anderen Koordinaten und den kanonisch konjugierten Impulsen in die Liouvillesche Gleichung eingehen, die die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Phasenraum beschreibt. Relaxation bedeutet dann Übergang von Energie aus dem Teilsystem der (ξ_i , $\dot{\xi}_i$) auf die übrigen Koordinaten. Die Primärvorgänge für solche Energieübergänge sind aber nicht Platzwechsel, d. h. Änderungen der ξ_i , sondern Zusammenstöße, d. h. Änderungen der $\dot{\xi}_i$, und bei diesen spielt die Trägheit eine Hauptrolle. Relaxation der $\dot{\xi}_i$ erfordert da-

her zunächst eine Neuverteilung der Geschwindigkeiten, deren Einstelldauer mit τ^* bezeichnet werden soll. Die gewöhnlichen Relaxationstheorien berücksichtigen nur Verteilungen der ξ_i , und nicht der $\dot{\xi}_i$, oder überhaupt nur die statistischen Mittelwerte der ξ_i , und sind daher nur für Zeiträume $t \gg \tau^*$ oder Frequenzen $\omega \ll 1/\tau^*$ brauchbar. Insbesondere ergibt bei richtiger Betrachtung der Geschwindigkeiten, daß beim plötzlichen Ausschalten eines lange konstant gehaltenen Felds im ersten Augenblick $t \ll \tau^*$, $t \rightarrow 0$ die Tangente der zeitlichen Ablaufkurve aller ξ_i horizontal sein muß und nicht fällt, wie es gewöhnlich dargestellt wird. Entsprechend gilt es auch, daß für Wechselfelder die Debyesche Funktion $(1 + i\omega\tau)^{-1}$ bei Frequenzen versagt, bei denen $\omega\tau^* \sim 1$ ist, und zwar, daß sie zu hohe Verluste prädiziert; darauf ist u. a. schon von F. H. Müller hingewiesen worden**).

(Nachträglich angefügt: Zusammenfassend möchte ich noch einmal darauf hinweisen, daß die Geschwindigkeiten $\dot{\xi}_i$ also nicht nur bei Oszillationserscheinungen, sondern auch bei einer konsequenten Durchrechnung der reinen Relaxation in Betracht zu ziehen sind. Ich nehme an, daß das bedeutet, daß bei einer thermodynamischen Behandlung die damit verbundene kinetische Energie explizit berücksichtigt werden muß.)

F. H. Müller (Marburg/Lahn). Vielleicht sollte man hier vor allem an die Rechnungen von Rocard***) erinnern. In der klassischen Arbeit von Debye über Dipoldispersion (1913) wird genau wie bei den Einsteinschen Rechnungen für die Diffusion die Beschleunigungsperiode für die Bewegung der Dipole vernachlässigt gegenüber der Zeit der Drehung im Feld mit konstanter Geschwindigkeit gemäß dem Stokesschen Reibungsansatz. Die Frequenzabhängigkeit für ϵ' entspricht dann nicht mehr dem Realteil der Debye-Funktion, sondern lautet:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \cdot \frac{1 + J\omega^2/2kT}{1 + (J\omega/2\tau kT)^2}$$

Rocard ergänzt die Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion f durch ein Trägheitsglied

$$J \cdot \frac{d^2 \partial}{dt^2}$$

Der Frequenzgang von $\epsilon'(\omega)$ ist also etwas verändert gegenüber der Debye-Funktion, und zwar nicht exakt, jedoch in Richtung auf den Übergang zum Resonanzfall. Ich weiß im Augenblick nicht, ob dies nur an gewissen für die Lösung der Differentialgleichung für f notwendigen Vereinfachungen liegt, daß der Resonanzfall nicht streng herauskommt. Bestätigt konnte die Rocardsche Theorie noch nicht werden. Selbst Verluste an dipolfreien Flüssigkeiten wie Benzol (V. D. H. Whiffen, Farad. Trans. 46, 124, 1950), erfordern eine noch andere Erklärung, obwohl hierfür die Rocardschen Rechnungen versuchsweise herangezogen wurden.

B. Gross (Rio de Janeiro). Eine allgemeine Nachwirkungstheorie, welche auch gedämpfte schwingungsfähige Systeme erfaßt, läßt sich durchführen. Nur heißt man eine solche Theorie im allgemeinen nicht mehr Nachwirkungstheorie. Z. B. läßt sich die Systemtheorie elektrischer Schaltungen in eine Form bringen, welche der üblichen Nachwirkungstheorie durchaus entspricht. Einige weitere Ausführungen hierzu möchte ich in meinem Referat bringen.

*) Debye P., Phys. Z. 35, 101 (1934); F. H. Müller, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 17, 181 (1938).

**) Rocard, M. J., J. Physique 4, 247 (1953).

S. Flügge (Marburg/Lahn). Herr Sack, es handelt sich doch im wesentlichen um eine Generalisierung des Meixnerschen Ansatzes, bei der Sie die ξ hinzunehmen. Andererseits erhalten Sie eine sehr spezielle Aussage über die horizontale Tangente. Ist das nicht wieder ein spezielles Modell? In Ihrem Fall kommt es wohl immer so heraus, falls die ξ hinzugenommen werden. Darf ich selbst hierzu, Herr Meixner, noch fragen: diese Theorie ist hier soviel spezieller als die allgemeine Formulierung der Nachwirkungstheorie, und zwar kommt insbesondere dabei heraus, daß die Nachwirkungsfunktion immer monoton sei?

J. Meixner (Aachen). Nicht nur monoton, sondern totalmonoton, d. h., daß die Nachwirkungsfunktionen $\alpha(u)$, $\beta(u)$... und alle ihre Ableitungen für alle u von Null verschieden sind; genauer, daß die erste Ableitung negativ, die zweite positiv, die dritte wieder negativ usw. ist, oder auch, daß $\alpha(u)$, $\beta(u)$... als Summen oder Integrale über Exponentialfunktionen $\alpha(\lambda) e^{-\lambda u}$ mit positiven $\alpha(\lambda)$ und λ dargestellt werden können.

S. Flügge (Marburg/Lahn). Wird diese Beschränkung evtl. aufgehoben durch den Sackschen Einwand? D. h., kann man bei Hinzunehmen der ξ auch andere Vorgänge zusätzlich beschreiben?

J. Meixner (Aachen). Ja, dann werden die Nachwirkungsfunktionen natürlich anders. Aber wenn man dieses kleine Zeitintervall, in dem die allgemeine Theorie ohne die ξ eben versagt, ausschließt, dann müssen natürlich im Rahmen der thermodynamischen Relaxationstheorie ebenso totalmonotone Funktionen herauskommen. Ich meine, wenn man die Sacksche Theorie mitverwendet, bekommt man natürlich allgemeine Nachwirkungsfunktionen, die aber die totalmonotonen Funktionen als Grenzfall enthalten müssen.

R. A. Sack (Liverpool). Aber notwendigerweise nur dann, wenn die Einstellungszeiten der Boltzmannverteilung im Geschwindigkeitsraum viel kleiner als im Konfigurationsraum sind.

J. Meixner (Aachen). Das muß man voraussetzen.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Dazu darf ich noch sagen, daß eine solche Bedingung, daß man eine Zeit wählen kann, die lang ist im Vergleich zur Einstellung der Boltzmannverteilung und kurz im Vergleich zur erforderlichen Zeit, um das Gleichgewicht wieder zu erreichen, daß dies immer eine wesentliche Bedingung für solche Betrachtungen ist. Z. B. auch bei der Herleitung der Onsager-Gleichungen habe ich Nachdruck darauf gelegt, daß es eben nur dann geht, wenn man ein solches Zeitintervall finden kann, d. h. also, wenn diese Anlaufzeit sehr kurz ist im Vergleich zu den Relaxationszeiten. Allerdings möchte ich noch fragen, und es scheint mir etwas zweifelhaft, ob man außerhalb des gewöhnlichen Gebietes, d. h. wenn die Impulzeinstellzeit nicht hinreichend kurz ist, wirklich noch Zutrauen haben kann zu einer rein formalen Theorie. Ich habe das Gefühl, daß dann die kinetischen Vorgänge so kompliziert werden, daß es etwas zweifelhaft erscheint, ob ein allgemeiner Formalismus diesem Fall noch gerecht wird. Aber ich habe die Arbeiten von Herrn Sack nicht gesehen, und es kann möglich sein, daß es doch noch weitgehend gelingt. Ich hatte nur eben so den Eindruck, die Thermodynamik geht nun einmal so schön, und auch die irreversible Thermodynamik, weil man sich eben auf das richtige Gebiet beschränkt. Es ist sehr schwer, mit einem noch allgemeineren Formalismus die Vorgänge zu erfassen.

J. Meixner (Aachen). Jedoch meine ich, Herr Sack weiß da noch besser Bescheid. Aber ich glaube doch, daß es einen weiteren Bereich geben wird, in dem man mit dieser Verallgemeinerung, bei der also die ξ mit hinzugenommen werden, auskommt, und den muß man sich eben herausuchen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn). Ich möchte noch eine weitere damit zusammenhängende Frage an Herrn Meixner richten: Er hat in einer früheren Arbeit*) beschrieben, daß für ein System, bei dem es Umformungen zwischen den verschiedenen Komponenten gibt — sei es chemischer Art oder zwischen den Besetzungszahlen —, irgendeine dieser Konzentrationen „oszillierende“ Zustände durchlaufen kann. Der Gesamteffekt klingt also stets totalmonoton ab, nicht aber in irgendeiner Darstellung unbedingt jede einzelne Komponente oder Besetzungszahl (oszillierend ist hier nicht als echt oszillierend zu rechnen).

J. Meixner (Aachen). Ja, das ist etwas ganz anderes als die Resonanzrelaxation. Vielleicht darf ich dazu folgendes sagen: Die Wahl der inneren Variablen ist nicht eindeutig; denn wenn ich z. B. die ξ_i als innere Variable gewählt habe, dann kann ich ebenso gut irgendwelche unabhängige Linearkombination der inneren Variablen als neue Veränderliche nehmen. Die inneren Variablen können Besetzungszahlen sein, sie können Reaktionslaufzahlen sein, sie können aber auch irgendwelche Kombinationen der eben als Beispiele angeführten inneren Variablen sein. Und es zeigt sich, daß bestimmte Kombinationen, die ich Normalvariable nenne, entsprechend den Normalkoordinaten eines schwingenden mechanischen Systems, daß solche inneren Variablen sich sämtlich exponentiell auf den Gleichgewichtswert einstellen. Für eine lineare Kombination der Normalvariablen — die dem Problem in natürlicher Weise angepaßten inneren Variablen, wie Besetzungszahlen usw., sind in der Regel nichttriviale Kombinationen der Normalvariablen — kann es passieren, daß sie sich oszillierend auf den Gleichgewichtswert einstellt. Das Wort oszillierend ist hier nicht genau richtig, weil die Zahl der Nulldurchgänge endlich ist, und zwar ist sie unter adiabatischen Bedingungen mindestens um eins kleiner als die Zahl der unabhängigen inneren Variablen.

S. Flügge (Marburg/Lahn). Das kommt schon dadurch zustande, weil in Ihren Linearkombinationen das negative Vorzeichen herrscht.

J. Meixner (Aachen). D. h., wäre $\xi_1 = \exp.(-\lambda_1 t)$ und $\xi_2 = \exp.(-\lambda_2 t)$, und bilde ich jetzt als neue innere Variable $\xi_1 - \xi_2$, so kann für sie ein Nulldurchgang auftreten. In diesem Sinne muß sich also ein chemisches Gleichgewicht nicht in einer Richtung einstellen, sondern kann über das Ziel hinausschießen und von hinten ins Gleichgewicht kommen; das ist eine endliche Zahl mal möglich.

S. Flügge (Marburg/Lahn). Könnte das zum Verständnis der Liesegangschen Ringe beitragen?

J. Meixner (Aachen). Das weiß ich nicht, das habe ich mir nicht überlegt.

M. Magat (Paris). Ich wollte Herrn Meixner fragen, bis zu welchem Frequenzbereich die thermodynamische Theorie der irreversiblen Prozesse anwendbar ist. Ich interessiere mich für den umgekehrten Fall, bei dem die Schwingungen durch die Elektronen erregt

*) J. Meixner, Z. Naturforschg. 4 A, 594 (1949).

werden und die Translationsenergien und die Rotationsenergien nachhinken, z. B. bei elektrischen Entladungen (Plasmaschwingungen o. ä.).

J. Meixner (Aachen). Hierbei bestehen Schwierigkeiten insofern, als die Temperatur im Plasma nicht eindeutig definiert ist. Man hat Ionen-, Gas- und Elektronentemperatur zu unterscheiden, und die Ionentemperatur ist, soweit ich weiß, nicht einmal durch eine einwandfreie Maxwellverteilung gegeben.

M. Magat (Paris). Darum handelt es sich gerade. Ich werde meine Frage so formulieren: Angenommen, ich kenne die Erregungsfunktionen, die Zahl der Elektronen und ihre Geschwindigkeiten. Mit anderen Worten, ich kenne die „Temperatur“ der Elektronenanregung und der Schwingungen. Diese Temperatur wird mit einer bestimmten Relaxationszeit auf die Rotations- und Translationsbewegung der Atome und Ionen durch Zusammenstöße übertragen. Kann man nun, mit Hilfe Ihrer Theorie, etwas über die Translations- und Rotationstemperaturen (oder Temperatur, da sie sich beide ja leicht ausgleichen) aussagen?

J. Meixner (Aachen). Darauf kann ich keine bestimmte Antwort geben, eben wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten, man müßte es probieren.

P. Brauer (Mosbach und Karlsruhe). Ich wollte Herrn Meixner fragen, ob, wenn ich richtig verstanden habe, jede Nachwirkungsfunktion in eine Summe von e -Funktionen aufgelöst werden kann. Die Auflösung in e -Funktionen sagt ja nichts Exaktes über den Elementarprozeß aus. Ich denke z. B. gerade an ein optisches Beispiel, bei dem die ξ_i bei den Elektronenreaktionen Besetzungszahlen oder Konzentrationen sind. Es kommt dann sehr oft vor, daß auch Reaktionen höherer Ordnung im Spiel sind. Wieweit kann man nun zunächst mathematisch eine solche Abklingfunktion bei Vorliegen von Elementarreaktionen höherer Ordnung durch eine Summe von e -Funktionen ersetzen, und wieweit ist es möglich, falls diese mathematische Darstellung gelingt, einen Zusammenhang zwischen beiden „Fouriersystemen“ herzustellen?

J. Meixner (Aachen). Zwischen welchen beiden Fouriersystemen?

P. Brauer (Mosbach und Karlsruhe). Zwischen der Zerlegung in e -Funktionen und der Zerlegung in für den Prozeß physikalisch vernünftige Funktionen. Nehmen wir etwa an, wir wissen, daß die ξ_i Konzentrationen in einem System mit Reaktionen höherer Ordnung sind und daß man Relaxationserscheinungen hat, d. h. Einstellungsvorgänge, die ebenfalls als Reaktionen höherer Ordnung ablaufen. Inwieweit kann man da einen Übergang herstellen zwischen einer linearen Theorie, die aus beliebig vielen künstlichen mathematischen Komponenten besteht, und der physikalisch vernünftigen, die man also auf das System der physikalisch wohlbekannten Grundvorgänge nicht erster Ordnung bezieht. Inwieweit ist das möglich und wie sieht es für die einfachsten Fälle aus?

S. Flügge (Marburg/Lahn). Ist das eine physikalische oder mathematische Frage?

P. Brauer (Mosbach und Karlsruhe). Beides.

J. Meixner (Aachen). Ich weiß nicht, wie weit ich Ihre Frage richtig verstanden habe, aber wenn ich eine Reaktion höherer Ordnung habe und sie in Gleichgewichtsnähe abläuft, dann gilt die Theorie. Wenn man sich nicht in Gleichgewichtsnähe befindet, dann gilt die Theorie natürlich nicht. Es ist dann sehr schwierig,

irgendwelche vernünftigen Aussagen zu gewinnen. Wenn man z. B. irgendeine Abklingfunktion findet, die von großer Entfernung bis ins Gleichgewicht reicht, und diese nach e -Funktionen zerlegt wird, was grundsätzlich mathematisch möglich ist, so glaube ich nicht, daß darin physikalisch eine Aussage enthalten ist.

P. Brauer (Mosbach und Karlsruhe). Ich wollte hier eine spezielle Frage stellen: wenn man sich sehr in der Nähe eines Gleichgewichtes befindet, bei Vorgängen oder Elementarprozessen, die nichtlinear sind, wie z. B. die Konzentrationsabhängigkeit bei chemischen Reaktionen höherer Ordnung, dann ergeben sich doch bestimmte funktionale Zusammenhänge, z. B. die Geschwindigkeitsfunktion, die im streng mathematischen Sinn selbst bei beliebiger Annäherung an das Gleichgewicht nichtlinear bleiben.

J. Meixner (Aachen). Ja.

P. Brauer (Mosbach und Karlsruhe). Für diesen Fall würde es mich interessieren, was man dann noch voraussagen kann, etwa aus der Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitsfunktion?

J. Meixner (Aachen). Wenn Sie nicht gerade pathologische Fälle haben, dann gilt in Gleichgewichtsnähe immer die lineare Theorie, und zwar gleichgültig, ob die Reaktion im Sinne der chemischen Terminologie von erster oder höherer Ordnung, ob sie monomolekular oder bimolekular usw. ist. Mathematisch kann man natürlich immer pathologische Fälle konstruieren, aber ich kann mir ein Versagen der linearen Theorie in Gleichgewichtsnähe nur dann denken, wenn entweder in der Entwicklung der freien Energie nach den $\xi_i - \xi_{i0}$ die Glieder zweiter Ordnung fehlen und damit die Affinitäten in erster Näherung von den $\xi_i - \xi_{i0}$ unabhängig sind, oder wenn die phänomenologischen Koeffizienten in erster Näherung verschwinden, d. h. wenn die ξ_i lineare Funktionen von höheren Potenzen als der ersten und von Produkten der Affinitäten sind. Ich weiß aber nicht, ob es solche Fälle gibt.

S. Flügge (Marburg/Lahn). Wie ist es bei chemischen Reaktionen, bei denen Sie doch sicher merkbare Konzentrationsänderungen haben. Wie sieht da die Linearisierung aus?

J. Meixner (Aachen). Sie ist natürlich nur in dem Bereich in der Umgebung des Gleichgewichtes möglich, mit den Einschränkungen, die ich eben erwähnt habe.

A. J. Staverman (Delft). Wenn Herr Brauer meint, daß chemische Reaktionen höherer Ordnung zu nichtlinearen Prozessen führen, auch in Gleichgewichtsnähe, so glaube ich, daß ein Mißverständnis vorliegt. Zwar ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit gleich dem Produkt mehrerer Konzentrationen, aber wenn man — in Gleichgewichtsnähe — die Konzentrationen schreibt als eine Summe von Gleichgewichtskonzentrationen und einem kleinen Zusatz, so wird das Produkt, wenn man Produkte der Zusätze vernachlässigt, dennoch eine Summe von Termen, die linear sind in bezug auf die Zusätze.

G. Laukien (Stuttgart). Das Referat hat mit einer Frage geendet: Wo treten komplizierte Kurvenformen auf? Ich möchte darauf hinweisen, daß dies bei den kernmagnetischen Relaxationen der Fall ist, sobald man mit Impulsmethoden untersucht. Die näheren Ausführungen sind wohl zweckmäßigerweise an das Referat von Herrn Krüger anzuschließen.

S. Flügge (Marburg/Lahn). Wie ist das mit der Frage von Herrn Meixner nach der „dead time“?

J. Meixner (Aachen). Ich habe nur einmal irgendwo das Stichwort gehört, aber nichts Näheres darüber hinaus. Es würde mich aber sehr interessieren, Beispiele dazu zu erfahren. Herr Feldtkeller benannte einmal gesprächsweise als ein Beispiel hierfür eine Doppelleitung. Legt man am Ende einer solchen eine Spannung an, so kommt diese erst nach einer bestimmten Zeit wieder vom anderen Ende zurück; das wiederholt sich in gleichen Zeitabständen.

R. Feldtkeller (Stuttgart). Das ist natürlich kein eigentliches Relaxationsphänomen.

J. Meixner (Aachen). Aber doch ein Beispiel zur Frage nach der "dead time"; denn dieses Problem fällt als Schaltproblem in den Bereich der Nachwirkungstheorie und ist ein lineares Phänomen.

E. Vogt (Marburg/Lahn). Ich möchte fragen, ob als Beispiel für die von Herrn Meixner beschriebene Resonanzrelaxation die ferromagnetische Resonanz anzusehen ist, die bei sehr hohen Frequenzen auftritt, wobei das ω_0 durch die Larmor-Frequenz gegeben ist und wobei die Kurvenform der Resonanzkurve meines Wissens nach von der Energieübertragung abhängt. Die Kurve wird dann nicht durch Variation der Frequenz, sondern durch Variation des Magnetfeldes gemessen. Hier geht auch eine Relaxationszeit ein, und ich möchte fragen, ob dies ein Beispiel ist? (Es wäre dies ein Beispiel, das zu dem im Ref. Krüger behandelten Fall der Kernresonanz analog wäre).

J. Meixner (Aachen). Das kann ich Ihnen im Augenblick nicht sagen.

H. Kneser (Stuttgart). Wie sieht eine Absorptions- oder Dämpfungskurve als Funktion der Frequenz für den Fall der „Resonanzrelaxation“ aus? Doch im wesentlichen wie eine gewöhnliche Resonanzkurve mit erheblicher Dämpfung?

J. Meixner (Aachen). Ja.

F. H. Müller (Marburg/Lahn). (nachträglich). Bei starker Dämpfung ist der Unterschied zum Falle der anomalen Dispersion in der Tat sehr gering. Trägt man die reduzierte Dämpfung gegen

$\ln \omega/\omega_0 = \ln \omega \cdot \tau \left(\frac{1}{\tau} = \omega_0 = \text{Frequenz des Maximum} \right)$

auf, so zeigt sich, daß die Kurven im Resonanzfall steiler sind als für den Fall einer einzelnen Relaxationszeit gemäß der Debye-Funktion (Abb. 1). Mit abnehmender Dämpfung wird die Kurve immer spitzer und höher. Entsprechend entsteht aus der monoton abfallenden Kurve des Realteiles eine Sohlangenlinie, wie typisch für den Verlauf des Brechungsindex über eine Resonanzstelle her bekannt. Bei verschmierter Resonanz um einen Schwerpunkt einer Eigenfrequenz ist der Resonanzcharakter nur noch am Realteil sicher zu erkennen; die Glockenkurve der Dämpfung kann ebenso flach oder flacher sein, als es die Debye-Funktion angibt. Steilerer Verlauf für anomale Absorption müßte aber auch im Sackschen Falle zutreffen.

Im übrigen besteht noch ein wesentlicher Unterschied vom Resonanzfall und anomaler Dispersion in bezug auf das Temperaturverhalten, wobei allerdings die von Fröhlich*) entworfene Skizze (Abb. 2) ein idealisierter Grenzfall ist. Bei Hochpolymeren mit sicher nur anomaler Dispersion kommt sowohl das Größer- als das Kleinerwerden des Maximums mit steigender Frequenz vor. Eine Erklärung ist noch nicht vorhanden.

*) Theory of Dielectrics (Oxford 1949), Seite 103.

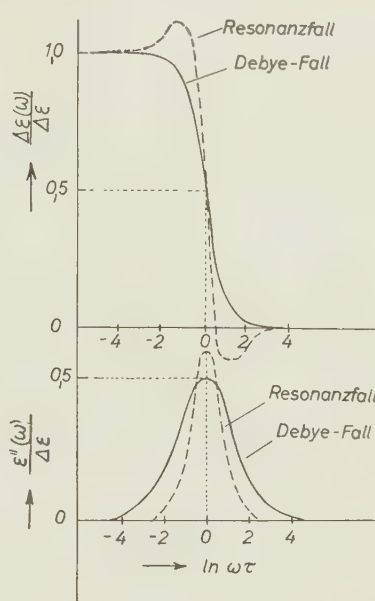


Abb. 1. Typus des Verlaufes von reduziertem Real- und Imaginärteil mit einer Rel.-Zeit für reine Relaxation und Resonanzrelaxation

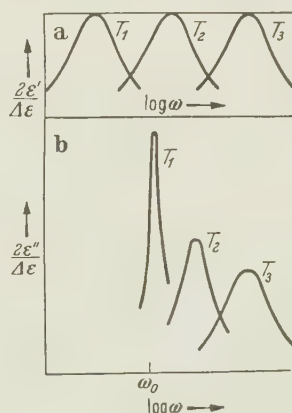


Abb. 2. Änderung des Imaginärteiles mit der Temp.: a) Debye-Fall b) Resonanzfall

Im dielektrischen Fall haben sich Andeutungen für Resonanz bei Dipoldispersion bisher stets als vorgetäuschte apparative Effekte erwiesen. (Nicht berücksichtigte Induktivitäten der Kondensatorzuleitungen usw.)

E. Jenckel (Aachen). In Formel [10] des Ref. S. 4 schreiben Sie einen Satz von Ungleichungen und Sie lassen ausdrücklich auch die Gleichheit zu. Verstehe ich es richtig, daß für den Fall der Gleichheit Relaxations- und Retardationsspektrum identisch werden?

Unter welchen Bedingungen sind die beiden Spektren gleich? Kuhn hat an gewisse experimentelle Erfahrungen angeschlossen und eine Verteilung hergeleitet derart, daß Relaxations- und Retardationsspektrum gleich werden. Nach meiner Ansicht würde das hier darauf hinauslaufen, daß in Ihrem Satz die Gleichheitszeichen gelten. Diese Beziehung gilt keineswegs immer, aber doch genügend oft, ganz grob in etwa 50% der Fälle. Man könnte also den Fall der Gleichheit als Basis annehmen, die genügend oft vorkommt, und die anderen Fälle so betrachten, daß man sich fragt, was be-

deutet die Ungleichheit und was muß ich noch zu den Formeln hinzufügen, um die Ungleichheit zu bekommen?

J. Meixner (Aachen). Dazu wäre zu sagen, daß die Verteilung der Relaxations- und Retardierungszeiten für ein kontinuierliches Relaxationsspektrum in einem endlichen Intervall $0 < \tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ immer übereinstimmt mit Ausnahme der im Retardierungsspektrum dann notwendig auftretenden isolierten Retardierungszeit. Zu jeder Relaxationszeit, bzw. zu jeder Retardierungszeit muß man aber noch angeben, wie stark sie sich auswirkt, d. h. welche Koeffizienten die Entwicklung der zugehörigen Nachwirkungsfunktion nach Exponentialfunktionen hat. Gleichheit von Relaxation und Retardierung in diesem vollständigeren Sinne würde Gleichheit der Nachwirkungsfunktionen bedeuten und diese besteht, falls überhaupt eine Nachwirkung existiert, nur dann, und auch nur näherungsweise, wenn die Nachwirkung hinreichend schwach ist. Aber Herr Gross wird das noch viel besser sagen können.

B. Gross (Rio de Janeiro). Relaxationsspektrum und Retardationsspektrum werden nie mathematisch streng identisch (auch nicht bei Benützung des Kuhnschen Ansatzes). Sie werden jedoch um so ähnlicher, je kleiner der relaxierende Anteil gegenüber dem rein elastischen wird.

F. Schwarzl (Delft). Zur Frage von Herrn Jenkel kann ich vielleicht eine Antwort geben. In Wirklichkeit kann man die Spektren experimentell nie ausreichend genug bestimmen, sondern nur gewisse Annäherungen. Wenn dann auch das strenge Relaxationsspektrum vom strengen Retardationsspektrum verschieden ist, so kann es doch vorkommen, daß die Näherungen für diese beiden Spektren in erster Ordnung übereinstimmen. Die Gleichheit hat dann weniger eine physikalische Bedeutung, sondern ist einfach ein Ausdruck für die Tatsache, daß man die Spektren experimentell nicht genügend genau bestimmen kann.

E. Jenkel (Aachen). Möglich, doch gibt es experimentell eine ganze Anzahl Fälle, in denen die Spektren deutlich verschieden sind.

R. Feldtkeller (Stuttgart). Man kann ganz allgemein sagen, daß das Relaxationsspektrum und das Retardationsspektrum miteinander recht genau übereinstimmen, wenn die unrelaxierte Dehnung und die relaxierte Dehnung wenig voneinander verschieden sind.

E. Jenkel (Aachen). Das stimmt auch mit der experimentellen Erfahrung durchaus überein.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

Mechanische Relaxation einfacher Systeme

Von H. O. Kneser

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1953)

A. Phänomenologisches

Der rein elastische Zustand ist durch die Annahme eines Zusammenhanges zwischen Spannung (σ) und Verformung (ε) charakterisiert, der weder von der Vorgeschichte, noch vom zeitlichen Verlauf einer der beiden Größen abhängig ist:

$$\varepsilon = f(\sigma); \quad [1]$$

im einfachsten Spezialfall durch die Hookesche Beziehung:

$$\varepsilon = \frac{1}{M} \sigma, \quad [1']$$

wobei M einen elastischen Modul bedeutet. Alle Abweichungen von [1] geben Anlaß zu Energieverlusten bei periodischer Beanspruchung.

Der einfachste, die Zeit einbeziehende Zusammenhang zwischen σ und ε , mit dem man den viskosen Zustand charakterisiert, ist:

$$\sigma = f(\dot{\varepsilon}), \quad [2]$$

im einfachsten Spezialfall die Newtonsche Beziehung:

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon}, \quad [2']$$

wobei η im Fall einer Schubdeformation die gewöhnliche, genauer gesagt, die Schubviskosität bedeutet.

Bei hinreichend kleinen Verformungen bzw. Verformungsgeschwindigkeiten wird stets die Hookesche bzw. die Newtonsche Beziehung eine brauchbare Näherung für den rein elastischen bzw. den rein viskosen Zustand darstellen.

Zwischen diesen beiden „reinen“ Grenzfällen (deren Verhalten bei plötzlich angelegter und dann wieder entfernter Spannung in Abb. 1a und b dargestellt ist) liegt das weite Gebiet der plastischen Verformung. Auch hier lassen sich wieder zwei Grenzfälle definieren:

1. Körper, die zwar einer angelegten Spannung ohne Verzögerung folgen, aber bei Entfernen der Spannung nicht wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren; d. h. statische Hysterese zeigen (Bauschinger-Effekt; im magnetischen Fall Barkhausen-Sprünge). (Vgl. Abb. 1c.)

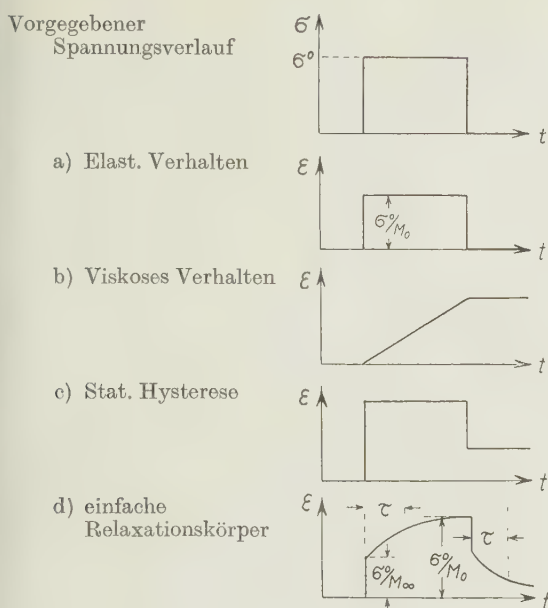


Abb. 1. Elastisches, viskoses und plastisches Verhalten; schematisch

2. Körper, die bei Anlegen einer Spannung sich exponentiell mit einer Relaxationszeit τ der endgültigen Verformung und bei Entspannung ebenso dem Ausgangszustand nähern; ein solcher Körper sei — im Hinblick auf das Auftreten nur einer Relaxationszeit — als „einfacher Relaxationskörper“ (1) bezeichnet (vgl. Abb. 1d).

Im folgenden soll nur der einfache Relaxationskörper behandelt werden.

Die Beschränkung auf diesen Spezialfall ist nicht so einschneidend, wie sie im ersten Augenblick erscheinen mag. Die Eigenschaften eines Relaxationskörpers zeigen nämlich bei hinreichend kleinen Spannungen und Verformungen praktisch alle fluiden Medien und sicher eine große Zahl sonstiger. Allerdings tritt — besonders bei den letzteren — eine Komplikation insofern ein, als die Relaxation häufig nicht nach einer einheitlichen Exponentialfunktion, sondern mit mehreren, unter Umständen einem Kontinuum von Relaxationszeiten erfolgt. Solange nur wenige, größenordnungsmäßig verschiedene Relaxationszeiten auftreten, ist die Analyse einfach. Die nachfolgende Darstellung soll sich im wesentlichen auf diese Fälle beschränken.

Der einfache Relaxationskörper*) wird mathematisch beschrieben durch die Beziehung:

$$\varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} = \frac{1}{M_0} \left(\sigma + \frac{M_0}{M_\infty} \tau \dot{\sigma} \right), \quad [3]$$

die oft als dynamische Zustandsgleichung bezeichnet wird. M_0 und M_∞ bedeuten elastische Moduln für unendlich langsame bzw. unendlich schnell veränderliche Spannungen, wie aus Abb. 1d ersichtlich. Diese Darstellung läßt auch erkennen, daß stets $M_0 < M_\infty$ sein muß, was sich übrigens aus dem Prinzip von Le Chatelier exakt beweisen läßt. τ bedeutet, wie aus Abb. 1 zu ersehen, die Relaxationszeit bei konstant gehaltener Spannung: $\tau = \tau$.

Analog ergibt sich für die Relaxationszeit bei konstant gehaltener Verformung:

$$\tau_\varepsilon = \frac{M_0}{M_\infty} \tau_\sigma$$

Die dynamische Zustandsgleichung [3] wird immer zutreffen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Hinreichend kleine Spannungen und Verformungen;
2. Keine statische Hysterese;
3. Eine oder mehrere diskrete Relaxationszeiten.

Die erste Voraussetzung läßt sich im allgemeinen experimentell erfüllen und impliziert die zweite, da durch Extrapolation auf unendlich kleine Deformationen der Einfluß einer statischen Hysterese immer zu eliminieren ist.

Die hier phänomenologisch und ohne Festlegung auf einen bestimmten Deformationstyp eingeführte Gleichung [3] wird identisch mit der in der voranstehenden Abhandlung von J. Meixner thermodynamisch abgeleiteten Gleichung [16], wenn man in [3] $\varepsilon = v - v_0$ und $\sigma = p - p_0$ setzt, sie also auf eine durch allseitigen Druck bewirkte „Ähnlichkeitsverformung“ spezialisiert, und außerdem Konstanz der Entropie ($s = s_0$) annimmt. Ob und wie weit diese Annahme erfüllt ist, wird von Fall zu Fall untersucht werden müssen.

Gleichung [3] geht über:

mit $\tau \rightarrow 0$ in die Hookesche Beziehung, mit $M_\infty \rightarrow \infty$, $M_0 \rightarrow 0$ und $M_0 \tau = \eta$ in die Newtonsche (Vgl. Gl. [1'] bzw. [2']).

Auch der sog. Kelvinsche und der Voigtsche Körper sind natürlich Grenzfälle des einfachen Relaxationskörpers.

Es ist zu erwarten — und wird durch die Erfahrung bestätigt —, daß sich für verschiedenartige Deformationen, etwa Schub-

*) Im englischen Sprachgebrauch: standard linear solid.

deformation und Ähnlichkeitsdeformation, nicht nur verschiedene elastische Moduln, sondern auch verschiedene Relaxationszeiten ergeben. Dies bedingt eine Schwierigkeit für die Deutung von Schallabsorptions- und -dispersionsmessungen, wenn — wie meist — mit ebenen Longitudinalwellen experimentiert wird. Die periodische Deformation, die hier das einzelne Volumenelement erleidet, setzt sich aus Schub- und Druckdeformation zusammen. Dann bedarf es einer besonderen Untersuchung, um welchen Relaxationstyp es sich handelt, ob Schub- oder Druckrelaxation vorliegt.

In fluiden Medien, d. h. in solchen, die keinen nachweisbaren Schubmodul und eine geschwindigkeitsunabhängige Schubviskosität aufweisen, läßt sich das Relaxationsproblem — also die reine Druckrelaxation — auch von der energetisch-thermischen Seite her darstellen: Eine Kompression ist immer mit einem Anwachsen der Energie aller Freiheitsgrade verbunden; nicht alle aber werden die Energieaufnahme gleich schnell vollziehen, so daß im Augenblick des Kompressionsvorganges die Anzahl der Freiheitsgrade verkleinert erscheint. Bei periodischer Deformation müssen also im Bereich hoher Frequenzen wenige, bei niedrigen mehr und schließlich alle Freiheitsgrade in Aktion treten, oder mit anderen Worten, die scheinbare Mol-Wärme sinkt mit steigender Frequenz immer mehr ab, und zwar — bei hinreichend verschiedenen Relaxationszeiten — stufenweise. Während eine Messung der Molwärme unter langsamer Zustandsänderung immer nur die Summe aller Freiheitsgrade (einerlei, ob voll oder unvollständig angeregt) ergibt, bietet die Frequenzvariation eine Möglichkeit, die Anteile der Molwärme, die auf verschiedene Freiheitsgrade entfallen, nach ihren Relaxationszeiten zu sortieren.

Über die Größe der Relaxationszeit kann prinzipiell keine Kontinuumstheorie, sondern nur das Experiment oder eine kinetische Theorie Auskunft geben.

B. Kinetik

Es erhebt sich nun die Frage nach dem molekularen Prozeß, der für das verzögerte Reagieren auf eine plötzlich angelegte Spannung verantwortlich ist. Streng genommen erfolgt es immer erst nach Ablauf einer endlichen Zeit. Jedoch wird diese bei „rein elastischen“ Körpern sehr kurz, d. h. von der Größenordnung der mittleren Stoßzeit, bzw. der Schwingungs-

dauer eines Atoms im Molekül- oder Gitterverband sein. Nur solche Prozesse, die eine wesentlich größere Relaxationszeit verständlich machen, sollen hier zunächst diskutiert werden.

Den beiden anfangs unterschiedenen, durch „statische Hysterese“ und „Relaxation“ gekennzeichneten Verhaltensweisen entsprechen auch 2 Typen von Prozessen, die den Zusammenhang zwischen Spannung und Verformung bestimmen.

1. Prozesse, die mechanisch irreversibel verlaufen, d. h. sich bei Wegnahme der Spannung nicht zurückbilden. Wenn z. B. beim Anlegen der Spannung Versetzungen in Bewegung gesetzt und schließlich durch geeignete Konstellationen wieder festgehalten werden, so wird dieser Prozeß bei Entspannung nicht rückgängig gemacht. Er bewirkt statische Hysterese und im wesentlichen frequenzunabhängige, aber amplitudenabhängige Dämpfung. Durch Gl. [3] wird er natürlich nicht erfaßt. Die experimentell leicht feststellbare Amplitudenabhängigkeit der Dämpfung liefert also ein scharfes Kriterium für die Gültigkeit von Gl. [3].

2. Die Relaxationsmechanismen andererseits sind dadurch gekennzeichnet, daß die molekularen Prozesse, die den Spannungs-Verformungsvorgang bestimmen, statistische Ausgleichsvorgänge und unabhängig voneinander sind; z. B. Platzwechselvorgänge, Umordnung nahgeordneter Bereiche oder Anregung von Molekülschwingungen. Ihr Gesamtverhalten kann als Reaktion beschrieben werden, deren Gleichgewicht durch die angelegte Spannung verschoben wird*). Reaktionspartner sind Einzelmoleküle in energetisch bevorzugten bzw. benachteiligten Plätzen oder Anordnungen, in angeregten bzw. nicht angeregten Zuständen und dergl. Durch die definierte Reaktionsgeschwindigkeit ist eine bestimmte Relaxationszeit ausgezeichnet, bei der maximale Dämpfung auftritt.

Wie bereits betont, soll hier nur der 2. Typus behandelt werden. Er sollte, da die mit ihm verbundenen Phänomene amplitudenunabhängig sind, bei hinreichend kleinen Amplituden immer allein zu beobachten sein. Überdies können Vorgänge

*) Die Annahme eines Reaktionsablaufs und dementsprechend eine Reaktionsgleichung liegt natürlich auch der thermodynamischen Behandlung des Problems durch J. Meixner zugrunde. Es leuchtet ein, daß die unter 1. beschriebenen Mechanismen hierdurch nicht erfaßt werden.

vom Typus 1 in fluiden Medien nicht auftreten.

Die verschiedenen Relaxationsphänomene lassen sich nach der Art der zugrunde liegenden Reaktion 3 Kategorien zuordnen:

- A: Anregungs- oder Temperaturrelaxation,
- B: Struktur- oder Druckrelaxation,
- C: Orientierungs- oder Entropierelaxation (2).

Sie sollen an 3 typischen Beispielen erläutert werden. Ob und wie andere beobachtete Relaxationserscheinungen sich diesem Schema einfügen, wird zum Schluß diskutiert werden.

a) In 2- oder mehratomigen Gasen ruft eine — langsam durchgeführte — Verformung zwar eine Temperaturänderung, aber keine Änderung des Ordnungszustandes hervor. Die der veränderten Temperatur entsprechende neue Maxwell-Verteilung würde sich sehr schnell — im oben definierten Sinn — einstellen; anders, wenn andere als die translatorischen, d. h. gequantelte, Freiheitsgrade zur Verfügung stehen und der Energieaustausch sich nur gelegentlich relativ seltener Zusammenstöße vollziehen kann, wie bei zwei- oder mehratomigen Gasen. Man spricht dann von Anregungsrelaxation.

b) In Medien, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient gleich Null ist, wie z. B. in Wasser von 4° C, bewirkt eine — wiederum langsam durchzuführende — Kompression keine Temperaturänderung, sondern nur eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den verschiedenen rudimentär ausgebildeten Kristallformen zugunsten der raumsparenderen. Die beiden Reaktionspartner unterscheiden sich hier also nicht nur durch den Energieinhalt, sondern auch durch ihr Volumen. Dieser oft als Struktur- oder Druckrelaxation bezeichnete Typus hat also zur Voraussetzung die Existenz eines Moleküls oder Kristallgitters, das auf eine angelegte Spannung nur mit verändertem Raumbedarf reagiert. Da eine Schubverformung — per definitionem — ohne Volumänderung verläuft, sind offenbar die Kategorien „Schubrelaxation“ und „Strukturrelaxation“ nicht miteinander vereinbar. Umgekehrt wird man in Flüssigkeiten mit ihren dicht gepackten Molekülen Anregungsrelaxation in reiner Form schwerlich erwarten dürfen, denn jeder Übergang in einen höheren Quantenzustand wird auch den Raumbedarf heraufsetzen.

c) Bei sehr langen Molekülketten kann die Verformung — und zwar jede, abgesehen von der reinen Ähnlichkeitsverformung — noch eine andere Wirkung auslösen: Eine Erhöhung des Ordnungsgrades. So orientieren sich z. B. im Kautschuk bei starker Streckung die zuvor völlig verknäulten Moleküle weitgehend parallel, wobei die Ordnungsentropie sinkt*). Bei Entspannung strebt das System wieder dem Zustand höherer Ordnungsentropie zu, worauf die sogenannte Kautschukelastizität beruht. Dieser Vorgang erfordert erhebliche Zeit, weil die einzelnen Kettenglieder viele der ihnen offen stehenden Lagen sozusagen ausprobieren, ehe sie den Endzustand erreichen. Während also M_∞ durch die zwischen nahen Nachbarn bestehenden Kräfte bestimmt ist, hängt M_0 von der Lagen-Statistik der Kettenglieder ab. Man kann diesen Typus als Entropierelaxation (2) bezeichnen. Da hier zwischen den Reaktionspartnern, nämlich den vollkommen verknäulten und den vollkommen gestreckten Molekülen beliebig viele Zwischenformen existieren, da ferner längere und kürzere Netzbögen auftreten, wird man bei Entropierelaxation nie eine einheitliche Relaxationszeit, d. h. in Strenge einen „einfachen Relaxationsprozeß“ erwarten können.

Während der Relaxationstypus c auf gummielastische Körper beschränkt und dort an dem großen Unterschied zwischen M_0 und M_∞ , sowie an der ungewöhnlich langen Relaxationszeit meist ziemlich sicher identifiziert werden kann, ist die Entscheidung zwischen a und b oft schwierig, zumal reine Strukturrelaxation selten auftritt. Einen gewissen Anhaltspunkt liefert die Temperaturabhängigkeit: Zwar sinkt in allen drei Fällen τ mit der Temperatur — etwa mit $\exp\left(-\frac{U}{RT}\right)$, wobei U eine Aktivierungsenergie bedeutet —, aber $(M_\infty - M_0)$ wächst mit steigender Temperatur bei Anregungsrelaxation, kann jedoch bei Strukturrelaxation abnehmen, z. B. bei Wasser von 4° C; einfach deswegen, weil die strukturierten Anteile der Flüssigkeit mehr und mehr verschwinden.

C. Prinzipielles zur Meßmethodik

Der direkteste experimentelle Zugang zu den Relaxationsphänomenen ist natur-

*) Weil gummielastische Körper sich bei Streckung erwärmen, bleibt die Gesamtentropie erhalten.

gemäß der, den Deformationsverlauf nach plötzlicher Spannung — oder umgekehrt — zu beobachten. Dieser Weg ist in der Tat einige Male beschritten worden, vor allem in Fällen sehr großer Relaxationszeiten ($\tau > 10^{-2}$ sec). Neuerdings haben auch Experimente mit Stoßwellen zu quantitativen Ergebnissen geführt (3). Jedoch gehen die Resultate bisher nur in einem Punkt über das sehr viel reichere Material hinaus, das mit Methoden gewonnen wurde, bei denen periodische Spannungen und Verformungen verwendet werden. Im folgenden sollen daher nur diese diskutiert werden.

Hier sind zwei Gruppen zu unterscheiden: 1. Stehende Schwingungen (Resonanzmessungen, Torsionspendel u. a.), bei denen der Modul aus der Eigenfrequenz und die Dämpfung aus dem logarithmischen Dekrement oder der Halbwertsbreite der Resonanzkurve hervorgeht; 2. Schallmessungen, bei denen Dispersion und Absorption entsprechend ausgewertet werden bzw. die komplexe mechanische Impedanz.

Alle periodischen Verfahren haben den Nachteil, daß zur Erfassung des Relaxationsprozesses die Messungen über einen sehr großen Frequenzbereich erstreckt werden müssen — die Halbwertsbreite eines Relaxations-Absorptionsmaximums beträgt rund 4 Oktaven —, so daß oft mehrere Apparaturen erforderlich sind. Ferner reicht die Meßgenauigkeit meist nicht aus, um z. B. Relaxationseffekte, die auf zwei nicht sehr verschiedenen Relaxationszeiten beruhen, zu analysieren.

Geht man mit periodischen Ansätzen für ε und σ in Gleichung [3] ein ($\varepsilon = \varepsilon^0 e^{i\omega t}$; $\sigma = \sigma^0 e^{i\omega t}$), so ergibt sich

$$\frac{\sigma^0}{\varepsilon^0} = M_0 \frac{1 + i\omega\tau}{1 + i\omega \frac{M_0}{M_\infty} \tau} = M_0 \cdot Z^2 \quad [4]$$

Mit Hilfe der dimensionslosen Größe Z lassen sich die experimentell zugänglichen Größen einfach ausdrücken. Für den Modul, den man aus der Eigenfrequenz eines Resonators abliest, erhält man $M(\omega) = M_0 \cdot \Re(Z^2)$; für das logarithmische Dekrement des ausschlagenden Resonators:

$$\Lambda = 2\pi \frac{Z_i}{Z_r} \quad Z = Z_r + i Z_i;$$

für die Phasengeschwindigkeit einer ebenen Schallwelle

$$c = c_0 \frac{1}{\Re(1/Z)},$$

wobei c_0 die Phasengeschwindigkeit bei

$\omega = 0$ bedeutet; für den Absorptionskoeffizienten der Intensität der Schallwelle je Wellenlänge, definiert durch $J = J_0 e^{-\mu x/\lambda}$:

$$\mu = 4\pi \frac{Z_i}{Z_r}.$$

μ bedeutet physikalisch den Bruchteil der maximal aufgewandten Deformationsarbeit, der bei einem vollen Zyklus dissipiert wird; $\frac{\mu}{2\pi}$ ist die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Verformung.

Die Frequenzabhängigkeit von c/c_0 und μ ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Kurven $M_\infty/M_0 \rightarrow \infty$ gelten für den Grenzfall der Newtonschen Flüssigkeit. Hier nähert sich μ mit steigender Frequenz dem maximal möglichen Wert, während die Schallgeschwindigkeit über alle Grenzen wächst. Letzteres bedeutet, daß dann die Rolle der elastischen Kräfte mehr und mehr von den Reibungskräften übernommen wird (4).

Der andere Grenzfall: $\frac{M_\infty}{M_0} \rightarrow 1 \ll 1$ liefert ein Absorptionsmaximum nahezu bei der „Relaxationsfrequenz“ $\omega_{\max} \gg 1/\tau$. Die Darstellung des Relaxationsvorgangs im Zeigerdiagramm ergibt sich unmittelbar aus Gl. [4].

$$M_0 \frac{\varepsilon^0}{\sigma^0} = \frac{1}{Z^2},$$

in der komplexen Ebene dargestellt, ergibt die Ortskurve für den Verformungsvektor — durch den Faktor M_0 normiert —, wenn der reelle Einheitsvektor die Spannung repräsentiert. Die Ortskurve ist ein Halbkreis der in Abb. 3 wiedergegebenen Art, sofern der Relaxationsvorgang „einfach“, d. h. nur durch eine Relaxationszeit bestimmt

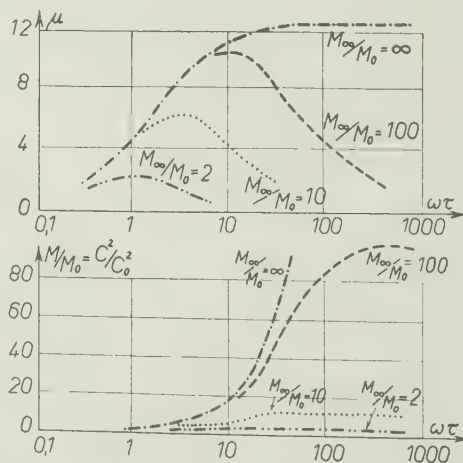


Abb. 2. Schallabsorption und -dispersion im einfachen Relaxationskörper

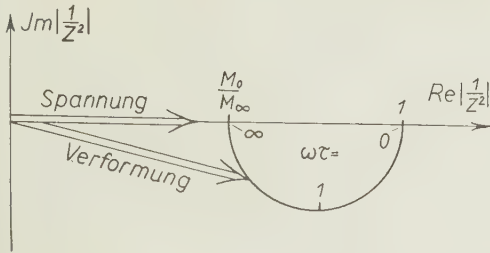


Abb. 3. Zeigerdiagramm für den Zusammenhang zwischen Spannung und Verformung beim einfachen Relaxationskörper

ist. Man erkennt, daß die größte Phasendifferenz zwischen Spannung und Verformung und damit die maximale Absorption nicht exakt bei der „Relaxationsfrequenz“ $\omega = \frac{1}{\tau}$ auftritt, wie auch Abb. 2 zeigt.

Diese Darstellung ist nützlich bei Medien, deren Relaxationszeit man in weiten Grenzen variieren kann, ohne daß sich zugleich M_0 oder M_∞ ändert, z. B. bei 2- oder mehratomigen Gasen durch Variation des Druckes oder geringe Zugaben von Fremdgasen. Trägt man dann zusammengehörige Wertepaare von c/c_0 und $\mu/4\pi$, die bei einer oder verschiedenen Frequenzen und verschiedenen, aber zunächst unbekannten τ -Werten erhalten wurden, in ein Diagramm von der Art der Abb. 3 ein, so muß sich ein Halbkreis ergeben. Jedem seiner Punkte kommt ein bestimmter Wert von $(\omega\tau)$ zu, woraus sich dann τ als Funktion der Versuchsbedingungen herleiten läßt.

Ergibt sich als Ortskurve ein Kreisbogen flacher als der Halbkreis, so liegt nicht nur eine Relaxationszeit vor, sondern ein Kontinuum, dessen Breite aus dem Abstand des Krümmungsmittelpunktes von der reellen Achse entnommen werden kann. Dieser bei der dielektrischen und ferromagnetischen Relaxation häufige Fall hat sich für die mechanische bisher noch nicht in dieser Weise nachweisen lassen.

Wenn — wie das besonders häufig geschieht — Relaxationseffekte in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden, liegen die Verhältnisse komplizierter. Die Darstellung durch eine Ortskurve nach der Art der Abb. 3 verbietet sich dann, weil nicht nur τ , sondern auch M_0 und M_∞ von der Temperatur abhängen und, wenn ein Kontinuum von Relaxationszeiten vorliegt, vor allem deshalb, weil die Breite des Kontinuums sicher stark temperaturabhängig ist. Mehr als qualitative Schlüsse lassen sich aus der Tempe-

raturabhängigkeit überhaupt nur dann ziehen, wenn Grund zu der Annahme vorliegt, daß τ in ganz definierter Weise — etwa vermöge einer scharf definierten Aktivierungswärme — von der Temperatur abhängt.

D. Experimentelle Ergebnisse an Gasen

Abb. 4 gibt eine Auswahl typischer Absorptionskurven. Die zugehörigen Dispersionskurven zeigen genau den entsprechenden Verlauf, wo sie gemessen werden konnten. Da die geeignete Zeiteinheit für alle Gasreaktionen die mittlere Stoßzeit τ ist, wurde als Abszisse (in logarithmischem Maßstab) die Anzahl der Perioden je Stoßzeit — nicht diejenige je sec, d. h. die Frequenz — gewählt; also statt ω die dimensionslose Größe $\omega\tau/2\pi$.

Überall — wenn auch bei CH_3CHO stark überlappt — treten die typischen Glockenkurven auf. Der Temperaturkoeffizient ist immer positiv, wie zu erwarten, da Strukturrelaxation in Gasen unmöglich ist. Reaktionspartner sind in allen untersuchten Fällen Moleküle mit bzw. ohne ein Quantum „innerer Energie“, worunter Schwingungs- oder Rotationsquanten zu verstehen sind.

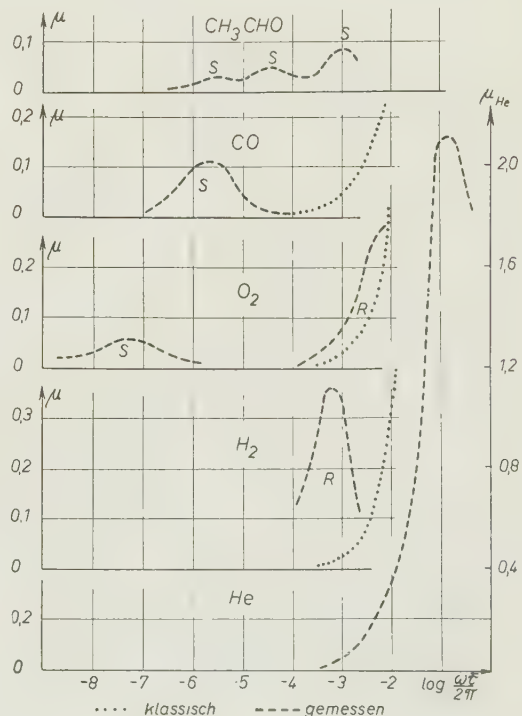


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption in einigen Gasen

Die Zuordnung der Absorptionsmaxima gelingt hier mühelos, da $\mu_{\max}$ für Schwingungs- und Rotationsrelaxation vorausberechnet werden kann. Das Ergebnis ist in Abb. 4 durch „S“ und „R“ gekennzeichnet. Die Schwingungsabsorption liegt immer bei tieferen Frequenzen, weil das thermische Gleichgewicht der Schwingungszustände mit ihren großen Energieunterschieden sich erst nach einer größeren Zahl von Stößen einstellt. Die untere Skala gibt unmittelbar an, wieviel Stöße für die Gleichgewichtseinstellung erforderlich sind.

Aus dem gleichen Grunde — mit anderen Worten: weil die rotatorischen Freiheitsgrade praktisch immer einen größeren Beitrag zur spezifischen Wärme liefern als die oszillatorischen — ist das Maximum der Schwingungsabsorption stets kleiner als das der Rotationsabsorption.

Die zahlreichen und verhältnismäßig genauen an O_2 durchgeführten Messungen sowohl der Schallabsorption, wie auch der -dispersion erlauben hier die Darstellung mittels Zeigerdiagramms. Das Ergebnis zeigt Abb. 5. Entsprechend den weit verschiedenen Relaxationszeiten für Schwingung und Rotation (τ_1 bzw. τ_2) zeigen sich hier zwei Bögen, die sich innerhalb der Meßfehler durch Halbkreise annähern las-

sen; ein Zeichen dafür, daß hier typische „einfache“ Relaxationsprozesse vorliegen, auch beim Rotationsbogen, obwohl eine große Zahl von Rotationszuständen angeregt ist.

Bei CO_2 ist ein Rotations-Absorptions-Maximum nicht mit Sicherheit identifiziert. Wegen der besonders kleinen Rotationsquanten bzw. des großen Trägheitsmoments der CO_2 -Moleküle ist es bei besonders hohen $\omega\tau$ -Werten zu erwarten, d. h. dort, wo die „klassische Absorption“ schon erheblich ist.

Weder Rotations- noch Schwingungsrelaxationsmaxima zeigen Abweichungen von der Glockengestalt, die es rechtfertigen würden, den Elementarvorgängen je 2 oder mehrere Relaxationszeiten erheblich verschiedener Größe zuzuschreiben; auch dann nicht, wenn im Gleichgewicht mehrere wesentlich verschiedene Zustände besetzt sind. Diesen Befund macht die Quantenmechanik der Molekülzusammenstöße verständlich. Dagegen stößt sie bei dem Versuch, die Relaxationszeiten quantitativ zu deuten, auf große Schwierigkeiten. Ein bemerkenswerter Versuch, Schwingungsrelaxationszeiten absolut zu berechnen (5), führt immerhin auf etwa die richtige Größenordnung. Ihm liegt ein eindimensionales Modell und exponentiell abklingende Abstoßungskräfte zu grunde. Qualitativ dürften die überraschend großen Relaxationszeiten bei der Schwingungsrelaxation (in O_2 z. B. $> 10^{-4}$ sec) so zu verstehen sein, daß ein Zusammenstoß gleicher Moleküle zwar die Elektronenhülle vorübergehend stark deformiert, die Kernschwingung aber fast immer unangetastet läßt. Bei ungleichen Stoßpartnern tritt eine Umwandlung der Schwingungsenergie in andere Energieformen in fast allen Fällen sehr viel leichter ein. Darauf beruht die starke Verkürzung der Relaxationszeit durch viele Fremdgase. Das gleiche gilt anscheinend nicht für die Rotationsenergie, die sich stets nach wenigen Stößen ins Gleichgewicht setzt (< 10 ; vgl. Abb. 4).

Trotz vieler Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, eine durch Dissoziation bewirkte Relaxation in Gasen festzustellen und somit eine Dissoziationsgeschwindigkeit zu messen, obwohl die ersten experimentellen und theoretischen Arbeiten zur „akustischen“ Relaxation auf dieses Ziel gerichtet waren.

Die sogenannte klassische Absorption setzt sich bekanntlich additiv zusammen aus

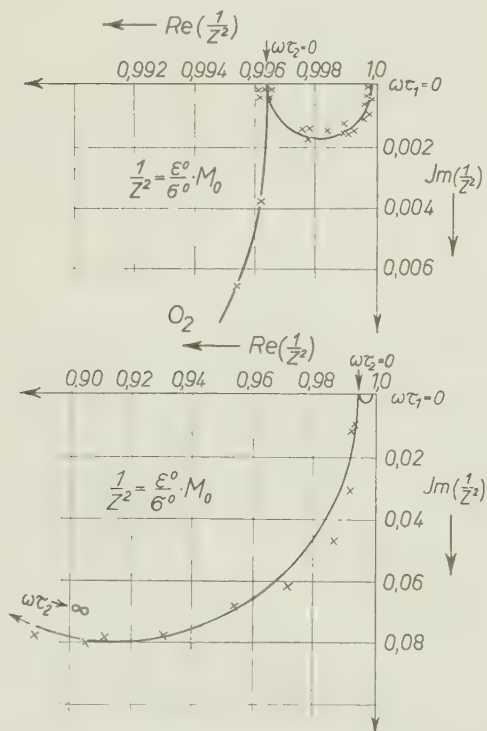


Abb. 5. Zeigerdiagramm der Relaxation in O_2 -Gas

dem Wärmeleitungs- und dem Viskositätsanteil. Letzterer kann auch als Relaxationsphänomen gedeutet werden, und zwar —im Gegensatz zur Rotations- und Schwingungsrelaxation— als Schubrelaxation. Ein schubverformtes kubisches Volumenelement erfährt ja in Richtung der einen Diagonale eine Kompression, somit eine Energiezufuhr, in Richtung der anderen eine Dilatation, also Energieentzug. Ehe sich der Ausgleich vollzogen hat, was einige wenige Stoßzeitintervalle erfordert, leistet demnach das Volumenelement (auch bei Gasen) einer Schubdeformation einen elastischen Widerstand; der entsprechende elastische Modul, also der Schubmodul, verschwindet nicht: $G_\infty \neq 0$, während G_0 bei Gasen ja streng $= 0$ ist. Demnach sollte bei $\omega\tau \approx 1$ ein Absorptionsmaximum und gleichzeitig ein starkes Anwachsen der Schallgeschwindigkeit zu beobachten sein. Dies wird durch das Experiment qualitativ bestätigt: μ sinkt oberhalb $\omega\tau = 1$ wieder ab, und die Schallgeschwindigkeit steigt auf das Mehrfache von c_0 an (3). Quantitative Übereinstimmung ist vorerst nicht zu erwarten, da die obigen Überlegungen rein kontinuums-mechanischer Natur und darum hier nicht mehr streng gültig sind. Das Experiment ist hier der Theorie weit vorausgeleitet, die für den Bereich $\omega\tau > 1$, d. h. für Schallwellen, deren Länge kleiner als die freie Weglänge, noch ganz im Fluß ist.

E. Experimentelle Ergebnisse an Flüssigkeiten

In ähnlicher Weise wie für Gase ist eine Auswahl typischer Absorptionskurven in Abb. 6 zusammengestellt, wobei ziemlich willkürlich die mittlere Stoßzeit in allen Fällen $\tau \approx 10^{-11}$ sec gesetzt ist. Der Abszissenbereich, in dem Messungen durchführbar sind, ist geringer als bei Gasen, weil bei tiefen Frequenzen die größere Wellenlänge den dort allein brauchbaren Resonatormessungen eine Grenze setzt, während die Grenze nach hohen Frequenzen wie bei den Gasen durch die Eigenschaften der Quarzschwinger gegeben ist und bei etwa 10^8 Hz liegt. Zwischen dieser und der Debyeschen Grenzfrequenz liegen also noch 4 Dekaden. Demnach ist der bisher zugängliche Frequenzbereich nur etwa ebenso groß wie der unerforschte; und zweifellos liegen im letzteren sehr viel mehr und leichter deutbare Relaxationsgebiete.

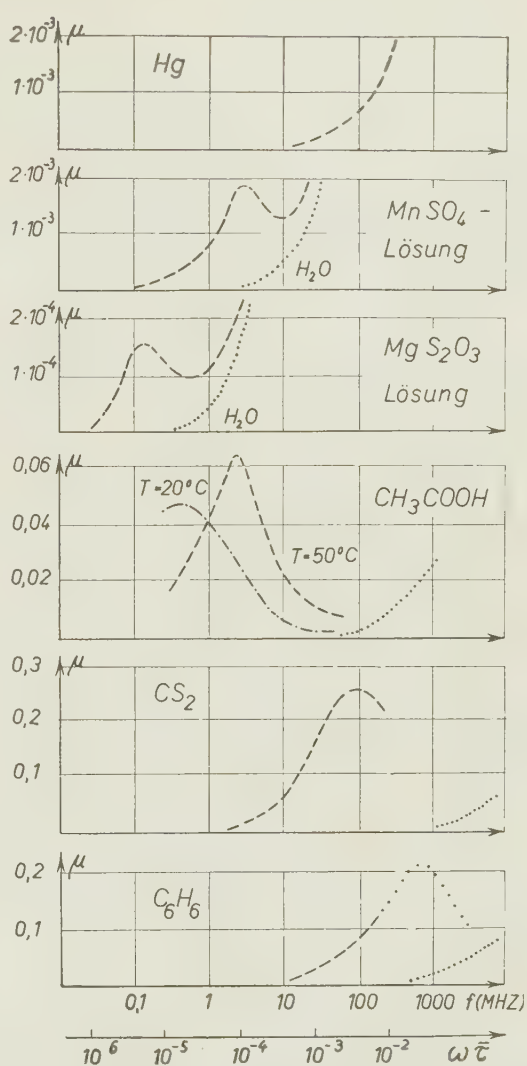


Abb. 6. Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption in einigen Flüssigkeiten

Überdies entfällt bei Flüssigkeiten die Möglichkeit, den $\omega\tau$ -Bereich durch Variation des Druckes zu erweitern. Um den Bereich von 4 Dekaden zu überdecken, sind u. U. 5 verschiedene Meßverfahren erforderlich (7). Entsprechend der geringeren Absorption der Flüssigkeiten sind auch die Dispersionseffekte kleiner als in Gasen und meist an der Grenze der heutigen Meßgenauigkeit. In einigen Fällen ließen sie sich jedoch in der erwarteten Größenordnung nachweisen (5).

Überall, wo überhaupt ein Maximum beobachtet wird, zeigt sich wieder die für den einfachen Relaxationsfall charakteristische logarithmische Halbwertsbreite. Wir kennen also bisher in fluiden Medien nur Fälle von scharf definierten einzelnen Relaxa-

tionszeiten! Die Zuordnung zu bestimmten Relaxationsmechanismen stößt allerdings allenthalben auf große Schwierigkeiten. Einige Fälle, deren Deutung immerhin plausibel erscheint, sind nachstehend aufgeführt.

Im einatomigen Hg stimmen die Messungen recht gut mit der „klassischen Absorption“ überein, die hier überwiegend durch Wärmeleitung bedingt ist.

In CS_2 liegt höchstwahrscheinlich reine Anregungsrelaxation — wie in Gasen — vor; und zwar, wie sich nach der Temperaturabhängigkeit vermuten läßt, Schwingungsanregung.

In Cyclohexan-Derivaten ist neuerdings eine sehr charakteristische Anregungsrelaxation beobachtet worden (9), wobei die „Reaktionspartner“ C_6H_{12} -Moleküle in Sessel- bzw. Bootform sind. Im reinen Cyclohexan ist anscheinend der Energieunterschied zwischen beiden Formen zu gering, um meßbare Absorption hervorzurufen.

Die beiden Relaxationsgebiete ($\tau \approx 10^{-6}$ s und $\tau \approx 10^{-9}$ s), die in fast allen wäßrigen Lösungen von 3-2- und 2-2-wertigen Salzen gefunden werden, lassen sich weitgehend aus den komplizierten Vorgängen bei der elektrolytischen Dissoziation verstehen (10).

Dissoziationsrelaxation dürfte auch die Ursache der „nicht-klassischen“ Absorption in flüssigem O_2 sein, da hier ein erheblicher Teil der Moleküle zu $(\text{O}_2)_2$ -Molekülen vereinigt ist.

In Wasser kündigt sich ein Absorptionsmaximum zwar an, wird aber im experimentell zugänglichen Frequenzbereich nicht erreicht ($\tau < 10^{-9}$ s). Der Mechanismus ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit: μ steigt mit sinkender Temperatur bis 0°C monoton an, ist also von der Temperaturamplitude der Schallwelle, die ja im Dichtemaximum verschwindet, unabhängig; ein sicheres Anzeichen dafür, daß „Strukturrelaxation“ vorliegt (vgl. S. 23). Eine schöne Bestätigung dieser Deutung ist darin zu sehen, daß die „anomale“ Absorption des Wassers bei etwa 6000 atm völlig verschwindet (11).

Propion- und Essigsäure sind besonders sorgfältig vermessen, sowohl die Frequenz- wie die Temperaturabhängigkeit (12). Sie zeigen ein vollausgebildetes Absorptionsmaximum bei mittleren Frequenzen, während sich ein weiteres nach hohen hin ankündigt. Das erstere wird vermutlich durch Polymerisation und Aufbrechen von Wasserstoffbrücken veranlaßt.

In flüssigem He tritt sowohl bei Annäherung an den λ -Punkt ein enormer Anstieg der Schallabsorption (1. Art.) auf, wie auch bei Temperaturen unter 1°K vermutlich eine erhebliche Dispersion der Schallwellen 2. Art. In beiden Fällen sind die Messungen jedoch bisher nur mit Schallimpulsen ausgeführt und erlauben daher keine bündigen Aussagen über die Frequenzabhängigkeit. Diese, wie viele andere mit der Umwandlung He I in He II verbundene Phänomene haben sich bisher noch nicht vollständig deuten lassen.

Die einzigen Messungen, bei denen genau zwischen „Schub- und Druckrelaxation“ unterschieden ist, sind an Lösungen von Hochpolymeren durchgeführt (13). Diese sind wahrscheinlich auch die einzigen Flüssigkeiten mit einem kontinuierlichen, wenn auch nicht sehr breiten Relaxationsspektrum. Aus diesem Grunde wurden sie hier nur am Rande erwähnt.

Ebenfalls nur hingewiesen sei auf die umfangreichen Untersuchungen zur Schallabsorption in Flüssigkeitsgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration; leider meist ohne Angaben über die Frequenzabhängigkeit. Zwei Typen zeichnen sich hier ab: Mischungen, die bei mittleren Konzentrationen ein Absorptionsmaximum zeigen, was auf Polymerisationseffekte hindeutet (14), und solche, bei denen das Maximum bei sehr kleinen (bzw. sehr großen) Konzentrationen auftritt, was an das Verhalten der Gase mit Beimischungen erinnert (15).

F. Experimentelle Ergebnisse an Festkörpern

Vom experimentellen Standpunkt scheinen die Festkörper zunächst große Vorteile zu bieten; einerseits wegen der Möglichkeit, Schubwellen zu erzeugen und zu vermessen, die in fluiden Medien wegen des verschwindend kleinen Schubmoduls sehr stark gedämpft sind; andererseits wegen der Möglichkeit, auch bei sehr kleinen Frequenzen zu messen, da ja die Eigenfrequenzen fester Resonatoren durch Zusatzmassen oder -trägheitsmomente beliebig verkleinert werden können.

Demgegenüber stehen erhebliche Komplikationen: Ankoppelungsprobleme, Streuung der Schallwellen, Anisotropie und Vorbehandlung des Materials, von der gerade die Dämpfung in hohem Maße abhängt. So kommt es, daß nur ganz wenige Fälle bekannt sind, in denen die Dämpfung über ein hinreichendes Fre-

quenzintervall hin vermessen wurde, und unter ihnen nur einer (s. unten), der ein „einfaches“ Relaxationsmaximum zeigt; abgesehen von der bekannten Wärmeleitungsdämpfung bei Biegeschwingungen, die gestaltsabhängig ist und nichts über atomare Vorgänge aussagt.

An atomaren Mechanismen in polykristallinen Materialien ist eine große Zahl zu erwarten, aber nur wenige nachgewiesen. Einer Aufzählung von Zener (16) folgend seien genannt:

1. Orientierung von paarweise benachbarten gelösten Atomen;
2. Verschiebung von Korngrenzen;
3. durch Spannungen verursachte Zwillingbildung;
4. Übergang von Fremdatomen auf Zwischengitterplätze, die infolge der angelegten Spannung energetisch bevorzugt sind;
5. Wärmeströme zwischen verschiedenen orientierten Kristalliten.

Zener schätzt ab, daß die Relaxationszeiten dieser Vorgänge in der angegebenen Reihenfolge abnehmen (von etwa 10^{12} bis 10^{-4} s).

Der erwähnte einzige Fall einfacher Relaxation gehört zu Nr. 4 der obigen Aufzählung. Das Phänomen — nämlich ein Maximum der Dämpfung von Stimmgabeln zwischen 100 und 150°C — ist seit über 50 Jahren bekannt, der zugrunde liegende Mechanismus wurde 1940 von Snoek erkannt und wenig später von Dijkstra quantitativ gedeutet. Er besteht in der verzögerten Gleichgewichtseinstellung, mit anderen Worten in einer Reaktion zwischen Fremdatomen (C, O, N), die auf energetisch unterschiedenen Zwischengitterplätzen in kubisch kristallisierenden Metallen (α -Fe; Ta) eingebaut sind. Der Energieunterschied wird durch die angelegte (Zug-)Spannung hervorgerufen, wobei die Plätze auf Würfelkanten, die in der Dehnungsrichtung liegen, energetisch begünstigt werden, weil dort „mehr Platz“ ist. Es handelt sich hier also um Strukturrelaxation, die auch dann auftreten würde, wenn die Verformung isotherm verlief*). Während der Energieunterschied zwischen den Reaktionspartnern also von der angelegten Spannung abhängt, ist die Platzwechselhäufigkeit und

damit die Relaxationszeit allein durch die Höhe des zu überwindenden Potentialberges oder die Aktivierungswärme gegeben, die auch den Diffusionskoeffizienten der Fremdatome bestimmt, und daher scharf definiert ist (≈ 1 s bei Zimmertemperatur). Allein diesem Umstand ist es zu verdanken, daß Messungen der Dämpfung in Abhängigkeit nur von der Temperatur hier wesentlich zur Deutung beitragen konnten.

In hochpolymeren „Kunststoffen“ zeigen sich häufig zwei weit getrennte Relaxationsgebiete, von denen das niederfrequente im allgemeinen als Entropierelaxation anzusprechen sein wird. In manchen Fällen gelingt die Zuordnung auch des hochfrequenten zu bestimmten molekularen Mechanismen und erweist sich als äußerst erfolgreiche experimentelle Methode in der Physik der Hochpolymeren (vgl. den nachstehenden Artikel von Schmieder und Wolf). In keinem Fall, auch dort nicht, wo die Frequenzabhängigkeit bekannt ist (17), lassen sich die Befunde durch diskrete Relaxationszeiten interpretieren, weshalb an dieser Stelle nicht auf Einzelheiten eingegangen werden soll (18).

Den Herren Dipl.-Phys. K. Eppler und G. Schöck ist der Verfasser für förderliche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1) Meixner, J. *Acustica* **2**, 101 (1952).
- 2) Müller, F. H. *Kolloid-Z.* **123**, 66 (1951).
- 3) Green, E. F. und D. F. Horning *J. Chem. Phys.* **21**, 617 (1953).
- 4) Lucas, R. C. R. (1938).
- 5) Schwarz, R. N., Z. J. Skawsky und F. K. Herzfeld, *J. chem. Phys.* **20**, 1951 (1952).
- 6) Greenspan, M., *J. Ac. Soc. Am.* **22**, 568 (1950) und **25**, 92 (1953).
- 7) Kurtze G. und K. Tamm, *Acustica* **3**, 33 (1953).
- 8) Fox, E. F. und T. M. Marion, *J. Ac. Soc. Am.* **25**, 661 (1953).
- 9) Karpovitch, J. noch nicht veröffentlicht; nach freundlicher Mitteilung vom Verfasser und Dr. J. Lamb, London.
- 10) Eigen, M. G. Kurtze und K. Tamm, *Z. Elektrochem.* **57**, 103 (1953).
- 11) Holton, G., *J. appl. Phys.* **22**, 1407 (1951).
- 12) Lamb, J. und J. M. M. Pinkerton, *Proc. R. Soc. A* **199**, 114 (1949).
- 13) Mason, W. P. W. O. Baker, H. J. Mc Skimin, J. H. Heiss, *Phys. Rev.* **75**, 936 (1949) und *J. Polymer Sci.* **8**, 129 (1952).
- 14) Sette, D., *J. Ac. Soc. Am.* **23**, 359 (1951).
- 15) Maier W. und A. Mez, *Z. Naturforschung* **7a**, 300 (1952).
- 16) Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metall* (Chicago 1952).
- 17) Leaderman, H. und R. S. Marvin, *J. appl. Phys.* **24**, 812 (1953).

*) Dieser sogenannte Snoek-Effekt ist an den Verformungstyp Dehnung gebunden — obwohl er im Vielkristallinen Material meist mittels Drehschwingungen gemessen wird — und daher nicht einer der Kategorien Schub- bzw. Druckrelaxation zuzuordnen.

18) Ein interessanter Versuch, auch solche Dämpfungskurven, die nicht den für einfache Relaxation charakteristischen Verlauf zeigen, zu deuten, wurde von E. Schreuer (Z. Naturforschg. 8a, 322, 1953) unternommen. Mit der Annahme einer Relaxationszeit und einer im Material dauernd vorhandenen Vorspannung gelingt es ihm, das elastische Verhalten des Kautschuks z. B. auch bei Rückprallmessungen zu deuten.

Diskussion

Diskussionsleiter: K. Tamm (Göttingen)

K. Tamm (Göttingen). Herr Kneser stellt in seiner kurzen Diskussions-Einführung ein Schema zur Diskussion, in das sich alle bekannten Fälle mechanischer Relaxation einordnen lassen sollten:

	Anregungs- od. Tempera- tur-Rel.	Struktur- od. Druck-Rel.	Ordnungs- od. Entropie- Rel.
Schub- (volumetreue) Deformation	alle Gase bei $1/\nu \sim$ Stoßzeit Fremdatome in kub. Gittern (Snoek)	Lösung v. Hochpolym., geschm. Quarz Gläser	Hochpolymere
Druck- (winkelgetreue) Deformation	mehratomige Gase und Flüssigkeiten Elektrolyte	Wasser (4° C)	

M. Eigen (Göttingen). Ich möchte meinen, daß die Elektrolytlösungen eigentlich besser in die zweite Spalte des obigen Schemas passen. Das Dissoziationsgleichgewicht des Elektrolyten — auf dessen Relaxation der Absorptionseffekt in den uns bekannten Fällen im wesentlichen zurückzuführen ist*) — wird vor allem durch die Druckwelle beeinflusst auf Grund des recht beträchtlichen Volumenunterschiedes der hydratisierten Ionen einerseits und der undissoziierten Molekeln andererseits. Natürlich ist auch eine Anregung durch die Temperaturwelle vorhanden. Diese ist jedoch nach meinen Abschätzungen gegenüber dem „Druckrelaxationseffekt“ bei den genannten Systemen durchweg vernachlässigbar klein.

Zu dem Relaxationseffekt selbst möchte ich sagen, daß er nach neueren Messungen von Tamm und Kurtze nicht nur bei höherwertigen (2-2 und 3-2-wertigen), sondern auch bei 1-1-wertigen, schwachen Elektrolyten — z. B. Ammoniak in wässriger Lösung — anzutreffen ist. Dieser Effekt ist für den Physiko-Chemiker deshalb von besonderem Interesse, weil er den bisher einzigen experimentellen Zugang zu einer Reihe sehr schnell verlaufender Ionenreaktionen vermittelt. Hier zeichnen sich vor allem bimolekulare Reaktionen in wässriger Lösung, die unter Protonen- und Hydroxylionenbeteiligung verlaufen, durch besonders hohe Geschwindigkeitskonstanten der Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} Liter mol. sec. aus.

K. Tamm (Göttingen). Ich bin ebenfalls der Meinung, daß man die wässrigen Elektrolytlösungen in die zweite Spalte schreiben sollte; denn die Temperaturwelle ist ja in diesen verschwindend klein. Gerade dieser Fall läßt sich mit der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gut erklären und führt zu recht plausiblen Vorstellungen über den Dissoziationsvorgang. Man

kann diese Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe von Schallabsorptionsmessungen sehr gut bestimmen.

H. Kneser (Stuttgart). Ja, ich möchte dem zustimmen. Man kann die 2. und 3. Spalte übrigens sicher nicht so scharf trennen. Das Wasser (4° C) ist ja bisher der einzige Fall, der einwandfrei dort eingeordnet werden muß. Man müßte weitere Medien untersuchen, die keine Wärmeausdehnung haben.

M. Eigen (Göttingen). Sie erwähnten die Relaxationszeit des Strukturabsorptionseffektes im reinen Wasser. Ich habe einmal versucht, diese im Zusammenhang mit der Wärmeleitfähigkeit des Wassers und wässriger Elektrolytlösungen abzuschätzen.***) Die Wärmeleitfähigkeit enthält nämlich einen Anteil, der auf den Transport der Assoziationswärme der Molekelaggregate zurückzuführen ist. Ein derartiger Effekt ist schon seit Nernst bei dissoziierenden Gasen bekannt. Hier spielt ein Relaxationseffekt insofern eine Rolle, als es für die Transportgeschwindigkeit darauf ankommt, wie schnell ein Assoziat sich bildet und wieder zerfällt. Man findet Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung bzw. den Zerfall von Wasserstoffbrückenbindungen von über 10^{12} sec⁻¹. Für lineare Assoziate — wie die von Eucken angenommenen Zweier- und Vierer-Assoziate — erhält man einen Häufigkeitsfaktor der Größenordnung der Rotationsfrequenzen der H₂O-Molekeln im flüssigen Zustand und eine Aktivierungswärme von 2—3 kcal/mol. Für die weiträumigen, ringförmigen Achter-Assoziate treten nochmals etwa 2—3 kcal/mol hinzu, weil bei ihrem Zerfall mindestens 2 Wasserstoffbrücken aufbrechen müssen. Die Relaxationszeit wäre in diesem Falle etwas größer. Ein entsprechender Relaxationseffekt in der Schallabsorption könnte bei Frequenzen von etwa 10^{10} bis 10^{11} Hz erwartet werden.

K. Tamm (Göttingen). Man muß hier noch beachten, daß sich solche kurzen Zeiten der Messung auf akustischem Wege bisher entziehen. Man ist ja vorläufig akustisch auf Frequenzen bis zu einigen 100 MHz beschränkt. Daher kann man kürzere Zeiten nur abschätzen bzw. feststellen, daß sie unter 10^{-9} sec liegen.

E. Jenckel (Aachen). Ich möchte etwas gegen eine generelle Einstufung der Hochpolymeren in die Entropiespalte opponieren. An sich ist es richtig, denn das gibt es. Es gibt aber auch Fälle für die Hochpolymeren, die besser in die mittlere Spalte gehören. Am passenden Material kann man sogar beide Fälle nebeneinander beobachten und unterscheiden. Durch chemische Vernetzung kann ein Material häufig besonders ausgeprägte Entropieeffekte zeigen.

Weiter sprachen Sie von geschmolzenem Quarz. Sie betonten, daß nur der geschmolzene Quarz und nicht der kristalline sich derart verhält. Ich meine, daß Sie das dort erhaltene Maximum an zahlreichen anderen erweichten Gläsern auch erhalten. Der kristalline Quarz gehört gar nicht hierher.

K. Tamm (Göttingen). Muß man nicht annehmen, daß die Dämpfung im kristallinen Quarz, wenn überhaupt eine auftritt, in ganz ähnlicher Weise entsteht? Wenn das Kristallgitter ideal ist, hat man natürlich überhaupt keine Dämpfung.

E. Jenckel (Aachen). Kann sein; das will ich damit nicht gesagt haben. Aber die große, hier angegebene Dämpfung halte ich für völlig gleichartig wie bei den erweichten Gläsern.

*) Siehe Literaturverzeichnis zum Referat Zit. 10.

**) Vgl. Z. Elektrochem. 56, 176, 836 (1952).

M. Kornetzki (Karlsruhe). Es gibt anscheinend doch noch Beispiele, die in das Kästchen „Wasser bei 4° C“ passen; wahrscheinlich sind das die festen Körper, die keine Ausdehnung haben. Ich denke da an magnetische Körper, bei denen die thermische Ausdehnung kompensiert wird durch eine magnetische Kontraktion: Auf Grund der Änderung der spontanen Magnetisierung mit der Temperatur ergibt sich eine temperaturabhängige Magnetostraktion, und diese kann bei geeignet gewählten Stoffen (Indilatansstahl) die thermische Dehnung aufheben. Ist das nicht ein Körper, der dem Wasser äquivalent ist?

K. Tamm (Göttingen). Ich glaube schon, daß man in manchen Fällen solche Kompensationseffekte erhalten kann, z. B. eben auch bei Elektrolytlösungen bei solchen Mischungen, die keinen Ausdehnungskoeffizienten haben.

F. H. Müller (Marburg). Ist es eigentlich streng richtig, wenn man zwischen dem Struktureffekt bei niedermolekularen Substanzen und dem Ordnungseffekt bei Hochpolymeren unterscheidet? Der Struktureffekt z. B. in einer Flüssigkeit wie Wasser ist ja auch „nur eine Umordnung der Wassermoleküle“, er findet nur in anderer Weise statt als eine Umordnung der Segmente bei Hochpolymeren. Ich glaube, daß man beides unter Entropie- (oder Struktur-) Effekt nehmen könnte. Aber das ist vielleicht mehr eine Nomenklatur-Angelegenheit. Und der Entropieeffekt im Sinne einer mittleren statistischen Ausrichtung ist tatsächlich besonders ausgeprägt und herausgehoben bei den Hochpolymeren, bzw. (s. Bemerkg. Jenckel) in vielen Fällen bei Hochpolymeren.

K. Tamm (Göttingen). Sollte man nicht unterscheiden: nur so lange kein Volumeneffekt da ist, handelt es sich um einen reinen Ordnungseffekt? Viele Umordnungen sind ja mit Volumeneffekten verbunden.

F. H. Müller (Marburg). Die Entropieeffekte bei Hochpolymeren sind stets mit Dichteänderungen verbunden.

Ich möchte noch zu dem freien Feld rechts unten in dem System, für das vorläufig noch kein Beispiel existiert, etwas sagen. Ich möchte fragen, ob hierher nicht ein Relaxationseffekt gehört, den man kürzlich sehr deutlich bei Hochpolymeren beobachtet hat. Und zwar geht dieser Effekt aus Experimenten hervor, die Herr Schreuer*) in Karlsruhe durchführte. Wenn man plötzlich einen allseitigen Druck an ein Hochpolymeres anlegt — Schreuer hat es an Kautschuk durchgeführt —, dann dauert es eine gewisse Zeit (einige sec) bis sich das endgültige Volumen eingestellt hat. Das bedeutet, daß sich die Ketten etwas in ihrer Anordnung umlagern, wenn die Kettenenden durch den Druck allseitig ein kleines Stück zusammenrücken müssen. Ähnliche Überlegungen spielen bei Quellungen eine Rolle. Aber hier verläuft der Vorgang als Relaxationsprozeß im unmittelbaren Sinne des Wortes. Es besteht direkte Beziehung zur sogenannten Volumenviskosität. Ich weiß nicht, ob man den Effekt nicht hinzunehmen könnte, um das freie Feld auszufüllen.

H. Kneser (Stuttgart). Es kann gut möglich sein, daß der Effekt hierher gehört. Aber ich kann mir schwer vorstellen, daß bei einer Ähnlichkeits-Verformung durch allseitigen Druck, bei der alles ähnlich bleibt, also Winkel erhalten bleiben, eine Änderung des Ordnungszustandes treten sollte.

F. H. Müller (Marburg). Zur exakten Entscheidung wäre wohl die detaillierte Durchrechnung des Kettenmodells am sichersten. Doch ist es ja so, daß ein Kettenstück, plötzlich auf eine geringere Entfernung seiner Kettenenden gebracht, sich in eine neue statistische Gestalt umordnet, die notwendigerweise der vorherigen nicht ähnlich sein kann, und zwar deshalb nicht, weil die Valenzabstände und -Winkel im Kettenmolekül fest liegen. Es ist also keine Ähnlichkeitstransformation. Ich glaube, daß es im ersten Augenblick einer Ähnlichkeitstransformation teilweise entsprechen wird. Dann aber werden sich die Ketten doch noch ein wenig umordnen. Das müßte jedoch Herr Jenckel genauer sagen können.

E. Jenckel (Aachen). Es kann nicht völlig ähnlich sein, weil ja die Moleküle ein Eigenvolumen haben.

Magat (Paris). Ich habe vielleicht noch ein Beispiel für das freie Feld in der dritten Spalte: Wenn man einen hochpolymeren Stoff längere Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt und ihn dann auf eine Temperatur oberhalb der Zimmertemperatur bringt, so erhält man erst einen ziemlich starken Anstieg des Volumens, dann aber eine Kontraktion (und zwar eine absolut isotrope Kontraktion), die wie ein Relaxationsphänomen verläuft. Und wenn man verschiedene Experimente dieser Art an demselben Material nacheinander ausführt, scheint das Superpositionsprinzip zu gelten. Ich werde, falls sich später eine Möglichkeit dazu bietet, mehr darüber berichten. Aber ich frage mich hier, ob dies nicht in das freie Feld hineingehört.

H. Kneser (Stuttgart). Dann kann es ja nur in die zweite Spalte kommen.

Magat (Paris). Nein, weil der Vorgang wochenlang verläuft, werden sich die Temperatur und der Druck wohl ausgeglichen haben. Es scheint eine Konfigurations- oder Ordnungsfrage zu sein.

H. Kneser (Stuttgart). Vielleicht ist es doch nicht ausgeschlossen, daß es in die 3. Spalte kommt, aber kann man nicht doch an irgendwelche Anregungsvorgänge denken?

Magat (Paris). Nein, ich glaube, es ist eine Umordnung, es geht viel zu langsam.

J. Meixner (Aachen). Ich möchte zu dem Schema noch eine kleine Bemerkung machen. Wenn man z. B. den Snoekschen Fall (J. L. Snoek, Physika 8, 711 (1941)) hier einordnen will, so muß man es noch unterteilen. In der angegebenen Form bezieht sich das Schema nur auf isotrope Körper; bei diesen sind nur Druck- und Schubrelaxationen zu unterscheiden. Bei Körpern kubischer Struktur spaltet die Zeile für Schubrelaxation in zwei Zeilen auf, in deren eine der Snoeksche Fall einzuordnen ist, während in die andere Gleitebenenprozesse hineinpassen würden, wenn man bei solchen überhaupt von Relaxation im bisher besprochenen Sinn reden dürfte. In der Sprache der inneren Variablen kann man nämlich zeigen, daß die Relaxationsprozesse in isotropen Körpern in zwei Gruppen zerfallen: Druckrelaxationsprozessen ist je eine innere Variable zugeordnet; Schubrelaxationsprozessen sind je fünf innere Variable zugeordnet. Beim Übergang von isotropen zu kubischer Struktur spalten die fünf inneren Variablen der Schubrelaxation auf in zwei Gruppen von zwei und drei inneren Variablen. In die Gruppe mit zwei inneren

*) E. Schreuer, Kolloid Z. 128, 159 (1952).

Variablen gehört der Snoeksche Fall. Und das ist auch leicht einzusehen. Die inneren Variablen sind beim Snoekschen Fall die Besetzungszahlen für C-Atome auf den x-, y-, z-Zwischengitterplätzen im kubisch kristallisierenden α -Eisen (xyz-Achse parallel zu den Kanten des Elementarwürfels). Die inneren Umwandlungen bestehen in Übergängen zwischen diesen Plätzen. Da die Gesamtzahl der C-Atome dabei konstant bleibt, so sind von den drei inneren Variablen nur zwei unabhängig, und damit gehört der Snoeksche Fall in die angegebene Gruppe.

H. Kneser (Stuttgart). Darf man Gleitvorgänge hier hereinbringen?

J. Meixner (Aachen). Sie passen nicht ganz herein, aber man könnte theoretisch daran denken.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich habe noch eine Frage zu einem im Ref. selbst behandelten Punkt zu stellen:

Gleichung (3) S. 21 muß die Grenzfälle des Newtonschen und des Hookeschen Verhaltens naturgemäß umfassen. Die Hookesche Beziehung resultiert, wie auf S. 21 ausgeführt wird, indem man τ null werden läßt. Dies entspricht allerdings nicht der üblichen Konvention, bei der τ unendlich angenommen wird. Doch dies liegt offensichtlich nur an dem der Gl. (3) zugrundeliegenden Modell: eine Feder M_∞ wirkt hintereinander mit der Parallelschaltung einer andern Feder M_0 und einem Kolben.

Aus gleichem Grunde folgt darum auch der ebenso ungewohnte Grenzübergang zum Newtonschen Fließen mit $M_\infty \rightarrow \infty$, $M_0 \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$, doch so, daß das Produkt $M_0 \cdot \tau \rightarrow \eta$ geht. Im üblichen Bild entspräche dies als dem Übergang $M_0' \tau' \rightarrow \eta$ mit M_0' gegen den Grenzwert für unendlich rasche Beanspruchung, also $\infty M_0'$ und hier $\tau' \rightarrow 0$.

(Nachträgliche Anm.: diese verschiedene Möglichkeit der Erfassung desselben Verhaltens mit Modellen ist vielleicht von Interesse als Beispiel im Zusammenhang mit dem Ref. von Herrn Jenckel).

Hier ist meine Frage nun die: daß doch $\tau = 0$ in der üblichen Betrachtungsart als notwendige Bedingung für die Erreichung des Newtonschen Grenzfalles nicht sinnvoll sein kann?

(Nachträglich: ich bemerke hier allerdings ausdrücklich, daß Herr Kneser in seinem Ref. als Grenzübergang $M_\infty \rightarrow \infty$, $M_0 \rightarrow 0$ und $M_0 \tau \rightarrow \eta$ angibt, nicht aber $\tau = \infty$ erwähnt, obwohl dies für endliches η und $M_0 = 0$ zwangsläufig folgt. Ich habe das Gefühl, daß irgendwie das der Gleichung [3] unterlegte Modell für die Grenzfälle irgendwas präjudiziert.)

J. Meixner (Aachen). Bei der Druckrelaxation kann so etwas nicht passieren. Wenn nämlich τ_σ nicht null oder unendlich ist, kann auch τ_ϵ nicht null oder unendlich sein. Bei der Schubexation dagegen kann so etwas passieren, nämlich dann, wenn wir Fließen haben. Dann muß es eigentlich geschehen.

F. H. Müller (Marburg/L.). Mit meiner vorherigen Bemerkung wollte ich ausdrücken, daß irgendeine Grenze für das τ besteht. Es darf für τ nicht unendlich, sondern nur ein sehr großer Wert, bzw. nicht null, sondern ein sehr kleiner Wert zugelassen sein, und zwar etwa bis zu 10^{13} bzw. 10^{-13} . Jenseits dieser Grenzen verliert die Beziehung $M \tau = \eta$ ihren konkreten Sinn. Man vergleiche hierzu die Disk. zum Ref. Meixner hinsichtlich der Auswirkung der Einstellzeit im Konfigurationsraum, der „Beschleunigungskorrekturen“, bei höchsten Frequenzen im dielektrischen Falle!

Nachträglich: wenn man analog weiterüberlegt hinsichtlich der dort aufgeworfenen Frage der Hinzunahme von Beschleunigungsgliedern, so scheinen mir fast zwangsläufig Überlegungen zu resultieren, die auf den prinzipiellen Zusammenhang mit der Instabilität der Laminarströmung oberhalb der kritischen Reynoldsschen Zahl, also der Turbulenzentstehung, hinauslaufen. Und das scheint mir daran das Bemerkenswerteste.

E. Jenckel (AAachen). Der im Schema S. 21 angegebene Übergang von rein elastischen zum viskosen Verhalten muß ja nicht notwendigerweise gerade so erfolgen. Ich werde darauf in meinem Vortrag näher eingehen.

J. Meixner (Aachen). Ich möchte nicht von einem Übergang vom elastischen zum viskosen Verhalten sprechen, sondern den Mittelbereich als das Primäre betrachten und alles andere als Grenzfall ansehen.

Aus dem Kamerlingh Onnes Laboratorium, Leiden

Paramagnetische Relaxation

Von L. C. van der Marel (Leiden)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20 August 1953).

Allgemeines

Wir betrachten ein paramagnetisches Salz in einem homogenen Magnet-Feld H_c . Experimente, die erstmals vor ungefähr fünfzehn Jahren ausgeführt wurden, zeigen, daß die Änderung der Magnetisierung als Folge einer Änderung des Feldes sich mit einer meßbaren Verzögerung einstellt. Diese Erscheinung nennt man paramagnetische Relaxation.

In einem konstanten Feld H_c sei die Magnetisierung: $M_c = \chi_o H_c$, wobei χ_o die statische Suszeptibilität ist. Bei einer Änderung von H_c um $\Delta H(t)$ genügt plausiblerweise die Änderung ΔM von M_c der folgenden Gleichung:

$$\frac{d \Delta M(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \{ \chi_o \Delta H(t) - \Delta M(t) \};$$

τ wird Relaxationszeit genannt.

Kürti, Rollin und Simon (1) versuchten — ohne Erfolg — die Anlaufzeit zu der statischen Suszeptibilität direkt zu beobachten. Diese wird jetzt indirekt gemessen, indem man dem Felde H_c ein Wechselfeld überlagert, also $\vec{H} = \vec{H}_c + \vec{h} e^{i\omega t}$, und man untersucht nun, in welcher Weise sich das Moment $\vec{M} = \vec{M}_c + \chi h e^{i\omega t}$ verhält. Weil die Nachlaufzeit des Momentes im allgemeinen von der verwendeten Frequenz abhängt, spricht man von paramagnetischer Dispersion. Zufolge des Nachlaufens des Momentes wird zugleich Wärme im Salz entwickelt, nämlich $\oint M dH$ pro Zyklus. Diese Erscheinung nennt man paramagnetische Absorption.

Diese Wärmeentwicklung wurde erstmalig von MacDougall und Giauque (2) an einigen Gadoliniumsalzen beobachtet. Seit 1936 haben Gorter und Mitarbeiter Dispersions- und Absorptionsmessungen mit Hilfe eines Gasthermometers vorgenommen und sie waren die ersten, die die Spin-Spin- und die Spin-Gitter-Relaxa-

tische Moment eines Teilchens angibt und N die Teilchenzahl, k die Boltzmannkonstante.

Man hat gefunden, daß — in Übereinstimmung mit späteren quantenmechanischen Überlegungen — für die meist untersuchten paramagnetischen Salze

$$\chi = \frac{4}{3} \frac{\mu_B^2 N}{k} s(s+1)$$

gilt, mit $\mu_B = \text{Bohrsches Magneton} = \frac{e\hbar}{2mc} = 0,9273 \times 10^{-20} \text{ erg. Oersted}^2$, und s ist die sogenannte Spinquantenzahl.

In einer genaueren quantenmechanischen Behandlung zeigte Van Vleck (1), daß man in erster Näherung das Curiesche Gesetz bekommt, wenn die Energieniveaus in zwei Gruppen derart angeordnet sind, daß die Differenzen der Energieniveaus der ersten Gruppe $\ll kT$ sind, während die der zweiten Gruppe mit der ersten Gruppe $\gg kT$ sind. Bezeichnen wir die Niveaus W der ersten Gruppe mit n und n' und die der letzteren mit n'' , so gilt:

$$\chi_0 = \frac{N \Delta M_{\Delta H}}{\Delta H} = N \sum_n \sum_{n'} \frac{|M_{\Delta H}(n, n')|^2}{kT \sum_l l} + N \sum_{n''} \sum_n \frac{\frac{2}{W(n'') - W(n)} |M_{\Delta H}(n, n'')|^2}{\sum_l l} + \dots \quad [1]$$

tion gefunden haben. Die ersten theoretischen Betrachtungen sind publiziert worden von Waller (3) in 1932 und in 1936 von Heitler und Teller (4) und Gorter und Kronig (5).

Weiter bemerken wir, daß Casimir und Du Pré eine thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinung gegeben haben (6), die für Frequenzen kleiner als 10^8 Hz genügend mit den Experimenten übereinstimmt. Hierauf kommen wir später zurück.

Theorien

Es sei zuerst eine kurze Übersicht über einige Theorien der paramagnetischen Suszeptibilität zusammengestellt:

Langevinsche und quantenmechanische Theorien

Schon 1905 gab Langevin, ausgehend von der statistischen Verteilung gemäß Boltzmann, eine Ableitung von dem Curieschen Gesetze, $\chi = \frac{c}{T}$ (T = die absolute Temperatur). Er fand für kleine Werte von $\frac{H}{T}$ $\chi = \frac{N \mu^2}{3KT}$, wobei μ das magne-

Hier ist $M(n, n')$ das Matricelement des magnetischen Momentes des Ions in der Richtung ΔH , $\sum_l l$ ist die Zahl der niedrigsten Niveaus.

Mit dem letzten Term kann man den anomalen Paramagnetismus deuten, welcher z. B. bei $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ und $K_4W(CN)_8$ auftritt. Für diese Stoffe gilt das Curiesche Gesetz nicht.

Das erste Glied der Gleichung [1] gibt die Curiesche Konstante c , die Diagonalelemente entsprechen einer Verschiebung der Energieniveaus, welche proportional zur Vergrößerung ΔH des magnetischen Feldes ist; infolge einer Änderung der Boltzmannverteilung tritt eine Änderung des magnetischen Momentes auf. Van Vleck bewies weiter, daß die Doppelsumme von den Diagonal- und Nichtdiagonalelementen bei einer kleinen Störung invariant bleibt.

Ist die Temperatur so niedrig, daß kT nicht mehr groß ist im Vergleich zu den Differenzen zwischen den niedrig liegenden Niveaus, so kann das Curiesche Gesetz durch das Curie-Weißsche Gesetz ersetzt werden:

$$\chi = \frac{c}{T - \Theta}$$

Gorter (8) berechnete für Θ den folgenden Wert:

$$\Theta = \frac{\sum_n W(n)}{k \sum_n 1} - \frac{\sum_{n,n'} W(n) |M(n, n')|^2}{k \sum_{n,n'} |M(n, n')|^2}$$

Die thermodynamische Theorie von Casimir und Du Pré

Für die thermodynamische Theorie wird vorausgesetzt, daß das paramagnetische Salz zerlegt werden kann in zwei thermodynamische Systeme:

1. in das System, das für die magnetischen Eigenschaften des Salzes verantwortlich ist, und

2. in das System der Gitterschwingungen, später Gittersystem genannt.

Hinsichtlich des ersten thermodynamischen Systemes gilt folgendes: die wichtigsten untersuchten paramagnetischen Salze sind die Salze von den Ionen der Eisengruppe; diese besitzen eine nichtvollständige 3d-Schale, welche also ein magnetisches Moment hat. Die Fe^{+++} - und Mn^{++} -Ionen haben nur ein magnetisches Spinnmoment, die freien Cr^{+++} - und Cu^{++} -Ionen haben sowohl ein Spin- wie auch ein Bahnmoment. Im Kristallgitter aber ist die Wechselwirkung zwischen diesem Bahnmoment und dem inhomogenen elektrischen Felde des Kristallgitters so groß, daß die Kopplung zwischen Spin und Bahn fast vollständig aufgehoben wird und das Bahnmoment sozusagen eingefroren wird. Der Magnetismus von diesen Salzen wird also fast ausschließlich durch das Spinnmoment bestimmt. Das erste thermodynamische System wird daher auch das Spinsystem genannt.

In dieser Theorie wird weiterhin vorausgesetzt, daß das Spinsystem sich immer im inneren thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d. h. die Zeit für das Einstellen dieses Gleichgewichtes soll zu vernachlässigen sein. Man kann dann diesem inneren Gleichgewichte eine sogenannte Spintemperatur T_s zuschreiben. Auch wird angenommen, daß das Gittersystem immer in thermodynamischem Gleichgewicht ist und die spezifische Wärme des Gitters als unendlich groß betrachtet werden kann. Das letzte erreicht man experimentell, indem man das Salz direkt mit einer Kühlflüssigkeit in Verbindung bringt.

Besteht ein Temperaturunterschied zwischen beiden Systemen, so wird schließlich angenommen, daß die Energieübertragung von Spin- nach Gittersystem diesem Temperaturunterschied proportional ist:

$$d\varepsilon = \alpha (T_s - T_L) dt,$$

wobei T_L die Temperatur des Gitters ist.

Wegen des Feldes $\vec{H} = \vec{H}_c + \vec{h} e^{i\omega t}$ erhält das Salz ein magnetisches Moment $\vec{M} = \vec{M}_c + \vec{m} e^{i(\omega t - \varphi)}$; $\vec{m}$ und $\vec{h}$ haben dieselbe Richtung. Die komplexe Suszeptibilität wird dann wie folgt definiert:

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H} = \frac{m}{h} e^{-i\varphi} = \chi' - i\chi'', \text{ mit } \chi' = \frac{m}{h} \cos \varphi$$

$$\text{und } \chi'' = \frac{m}{h} \sin \varphi.$$

(Die Funktionen $\chi'(v)$ und $\chi''(v)$ sind nicht unabhängig voneinander, zwischen ihnen bestehen die Kronig-Kramers-(9, 10) Relationen:

$$\chi'(v_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{v_0 \chi''(v) dv}{v^2 - v_0^2} + \chi(\infty).$$

$$\chi''(v_0) = - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{v_0 \chi'(v) dv}{v^2 - v_0^2}.$$

Die Bedingung hierfür ist, daß $\chi(v)$ eine analytische Funktion von v darstellt, die in der unteren Hälfte der komplexen Ebene keinen Pol besitzt.

Casimir und Du Pré haben aus den genannten Bedingungen abgeleitet:

$$\left. \begin{aligned} \chi'_0 &= (1 - F) + \frac{F}{1 + \varrho^2 v^2} \\ \chi''_0 &= \frac{F \varrho v}{1 + \varrho^2 v^2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} F &= \frac{C_H - C_M}{C_H} \\ \varrho &= \frac{\pi^2 C_H}{\alpha}. \end{aligned} \quad [2]$$

C_H und C_M sind die spezifischen Wärmen des Spinsystems bei konstantem H und M . χ_0 ist die Suszeptibilität bei $H_c = 0$. Zwischen χ' und χ'' , gemessen beim selben H_c , besteht nach (2) für die verschiedenen Frequenzen der Zusammenhang:

$$[\chi' - \frac{1}{2}(\chi_0 + \chi_{ad})]^2 + \chi''^2 = \frac{1}{4}(\chi_0 - \chi_{ad})^2,$$

d. h. der graphische Zusammenhang zwischen $\frac{\chi'}{\chi_0}$ und $\frac{\chi''}{\chi_0}$ in der komplexen Ebene ist ein Halbkreis.

In Abb. 1 sind die Resultate der Messungen an $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und von $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Resultate an $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit der Theorie in Übereinstimmung sind. In der zweiten und dritten

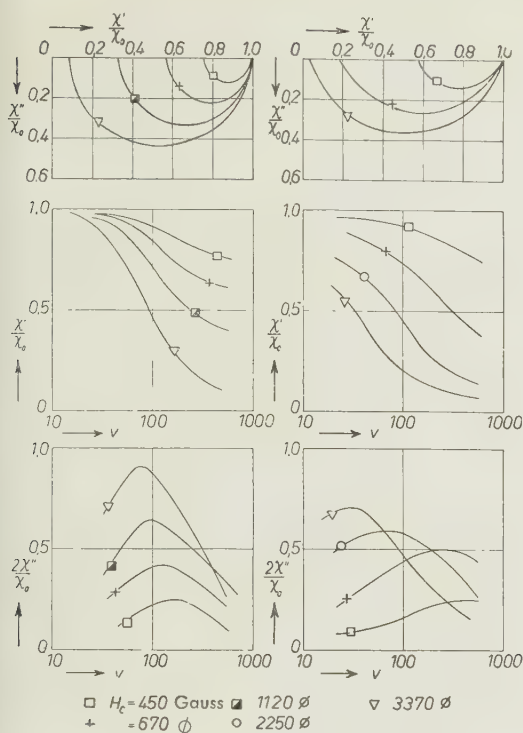


Abb. 1. Messungen von $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ (links) und $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (rechts)

Kurve sind bzw. χ'/χ_0 und χ''/χ_0 gegen ν dargestellt.

Die Kurven rechts oben bei Fe-Alaun sind keine Halbkreise, aber man kann sie in erster Näherung als Kreisbögen betrachten. Für diese Fälle kann man mit Cole und Cole (11) die Resultate beschreiben als

$$\frac{\chi'}{\chi_0} = 1 - F + F/2 \left[1 - \frac{\sinh \cdot (1 - \gamma) y}{\cosh (1 - \gamma) y + \sin 1/2 \gamma \pi} \right]$$

$$\frac{\chi''}{\chi_0} = \frac{F}{2} \frac{\cos \frac{1}{2} \gamma \pi}{\cosh (1 - \gamma) y + \sin \frac{1}{2} \gamma \pi}$$

Hierbei ist $y = \ln q \cdot \nu$ und $1/2 \gamma \pi$ ist der spitze Winkel zwischen der χ' -Achse und dem Radius von dem Bogen, gezogen nach dem Punkte $\chi' = \chi_\infty$.

Diese Beschreibung ist äquivalent mit der Annahme einer kontinuierlichen Verteilung der Relaxationszeiten (12).

Wenn die Theorie von Casimir und Du Pre richtig ist, geben die Dispersions- und Absorptionskurven die Möglichkeit, verschiedene wichtige Größen zu ermitteln.

Die Dispersionskurve hat einen Wendepunkt für $q\nu = 1$, bei dem $\chi'/\chi_0 = 1 - 1/2 (1 - F)$ wird; für sehr großes ν gilt $\chi_\infty/\chi_0 = 1 - F$. Die Absorptionskurve hat ein Maximum für $q\nu = 1$, in dem $\chi''/\chi_0 = 1/2 F$

wird. (Die Relaxationskonstante und F können also sofort leicht entnommen werden).

Einer Theorie von Van Vleck (13) entsprechend muß q der folgenden Beziehung genügen $q = q_0 \frac{b + CH_c^2}{b + pCH_c^2}$ (mit p temperaturunabhängig), d. h. mit den Bezeichnungen $x = \frac{H_c}{H_n}$, $H_n = \sqrt{\frac{b}{c}}$ muß $1 + x^2$ aufgetragen gegen x^2 , eine Gerade ergeben. (Auf die Bedeutung von b werden wir später zurückkommen.) Aus den Experimenten zeigt es sich, daß es in der Tat möglich ist, die Abhängigkeit von H_c mit dieser Formel zu beschreiben. In vielen Fällen ist aber p nicht unabhängig von T . Dieser Fall ist jedoch noch nicht behandelt worden.

Bei einer großen Zahl von paramagnetischen Salzen hat man Dispersions- und Absorptionsmessungen ausgeführt, die Resultate von diesen Messungen sind stets verglichen worden mit den Formeln von Casimir und Du Pré.

Die ersten Messungen, die Beziehung zur Spin-Relaxation hatten, wurden bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs von Gorter 1936 ausgeführt, H_c war hierbei Null. Bei denselben Messungen mit einem konstanten Feld H_c , parallel zu h , zeigte sich, daß die Wärmentwicklung A viel größer ist, als aus der thermodynamischen Theorie folgt, und es ergab sich:

$$A = \chi'' \nu = \frac{\chi_0 F \nu^2}{1 + q^2 \nu^2} + \chi_0 (1 - F) q' \nu^2 \quad (14) \quad (15)$$

mit $q' \approx (10^{-10} \text{ sek.})$ unabhängig von T und abnehmend mit zunehmendem H_c oder H_d (letzteres = ein Feld senkrecht h). Man kann also Gitter- und Spin-Relaxation getrennt voneinander bestimmen, weil bei der ersteren Relaxationserscheinung das ν solche Werte hat, daß $\chi_0 (1 - F) q' \nu^2$ vernachlässigt werden kann, während umgekehrt für die Gitterrelaxation $\chi_0 F \nu^2 / (1 + q^2 \nu^2)$ zu vernachlässigen ist.

Die q -Werte sind von gleicher Größenordnung wie die Werte, die sich bei Dispersionsmessungen ergeben.

Zum Schluß dieser Übersicht sei noch bemerkt, daß de Vrijer und Gorter bei $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ gefunden haben, daß $\chi_0 (1 - F)$ bei Frequenzen von 10^6 bis 10^7 Hz bei schwachen Feldern für Wasserstoff- und Heliumtemperaturen abnimmt. Diese Erscheinung geht parallel mit einer korrespondierenden Absorption, ist temperaturunabhängig, aber abhängig von der

Richtung der Kristallachsen in Bezug auf die Richtung von H_c . Denselben Effekt haben Gorter und Smits bei anderen Salzen beobachtet.

Einige weitere wichtige Größen, die man mit Relaxationsmessungen bestimmen kann, sind die spezifischen Wärmen bei konstantem Felde und konstantem Momente, C_H und C_M , und zwar auch dann, wenn diese Größen sehr klein im Vergleich mit der spezifischen Wärme des Gitters (bei höheren Temperaturen) sind.

Wenn die Van Vleck'schen Bedingungen für die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes erfüllt sind, dann hat man $C_H = C_M + cH^2/T^2$ und $C_M = b/T^2$, wobei b einfach mit elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen im Feld Null zusammenhängt.

Den Wert b/c (c = die Curiesche Konstante) findet man aus $F = cH^2/b + cH^2$. Es wird nämlich (für $H = H_n$) $F = 1/2$, und somit ist $H_n^2 = b/c$.

Bei den Messungen befindet sich das Salz unmittelbar in der Kühlflüssigkeit, so daß die spezifische Wärme des Gitters C_L als unendlich groß betrachtet werden kann. Isoliert man das Salz von der Flüssigkeit, so läßt sich zeigen, daß

$$\frac{\chi'}{\chi_0} (1 - F) \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F}{1 + \varrho^2 \nu^2}$$

$$\frac{\chi''}{\chi \nu} = \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{F \varrho_1 \nu}{1 + \varrho_1^2 \nu^2} \text{ gilt.}$$

F hat hierbei denselben Wert wie im Falle, daß $C_L = \infty$ und

$$\varrho_1 = \frac{C_L}{C_H + C_L} \frac{2 \omega C_H}{\omega} \frac{C_L}{C_H + C_L} \varrho \text{ ist.}$$

Bei sehr niedrigen Frequenzen bekommt man

$$1 - \frac{\chi'}{\chi_0} = \frac{C_H - C_M}{C_H + C_L}.$$

Das eröffnet wiederum die Möglichkeit, die spezifische Wärme des Gitters zu messen oder auch die spezifische Wärme eines nicht magnetischen Stoffes, den man mit einem paramagnetischen Salze mischt, von welchen C_L , C_H und C_M bekannt sind. Der Vorteil dieser Methode ist, daß man eine homogene Wärmequelle hat, die in guter Verbindung mit dem Stoffe steht, dessen spezifische Wärme man messen will.

Nach Frenkel, Montroll (19), Koppe (20), Bolt (21) u. a. muß bei sehr feinen Pulvern neben der spezifischen Wärme von Debye eine spezifische Wärme auftreten,

die T^2 proportional ist. Einige Experimente sind schon ausgeführt worden mit Stoffen, deren spezifische Wärmen bekannt sind, z. B. mit He und KCl. Die Resultate sind bisher qualitativ befriedigend.

Kurze Übersicht der Meßmethoden

Bei Dispersionsmessungen für hohe Frequenzen wird die relative Änderung der Eigenfrequenz gemessen, die ein paramagnetisches Salz in einer Spule eines hochfrequenten Schwingungskreises verursacht (6, 7).

Die Eigenfrequenz des Kreises $\nu = 1/2\pi \sqrt{LC}$ ändert sich hierdurch um $2\pi \chi' q/\nu$, wobei χ' = die molare Suszeptibilität, ν das Volumen eines Grammkörpers und q = der Füllfaktor. Die meisten Messungen nach dieser Methode sind ausgeführt worden bei: 64, 77, 90, 196° K und bei Zimmertemperatur.

Absorptionsmessungen bei hohen Frequenzen werden ausgeführt, indem man die Wärmeentwicklung mit Hilfe eines Gas-thermometers beobachtet.

In Leiden verwendet man für niedrige Frequenzen (16 bis 325 Hz) eine Hartshornbrücke (18). Die Gegeninduktion einer Spule, in welcher sich das Salz befindet und die nicht eine Phasendifferenz von 90° mit der Spannung des primären Kreises hat, wird: 1. mit einer bekannten variablen Gegeninduktion; 2. mit Hilfe einer Potentiometerschaltung vom primären nach dem sekundären Kreise kompensiert. Der Vorteil dieser Methode ist, daß χ' und χ'' gleichzeitig bestimmt werden.

Literatur

- 1) Kürti, Rollin und Simon, *Physica* **3**, 662 (1936).
- 2) Mac Dougall und Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1032 (1932); **57**, 1175 (1935).
- 3) Waller, *Z. Physik* **79**, 370 (1932).
- 4) Heitler und Teller, *Proc. Roy. Soc. London A*, **155**, 629 (1936).
- 5) Gorter, C. J. und R. de Kronig, *Physica* **3**, 1009 (1931).
- 6) Casimir, H. B. G. und F. K. du Pré, *Physica* **5**, 507 (1938).
- 7) van Vleck, J. H., *Phys. Rev.* **1928**, 31, The Theory of electric and magnetic Susceptibilities, *Phys. Rev.* **29**, 727 (1927).
- 8) Gorter, C. J., *Phys. Z.* **14**, 546 (1932).
- 9) Kramers, H. A., *Atti Congr. Fis. Como*, **1927**, 545.
- 10) Kronig, R. de, *J. Opt. Soc. Amer.* **12**, 547, (1926).
- 11) Cole, K. S. and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- 12) Fuoss R. M. and J. G. Kirkwood, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 385, (1941).

- 13) van Vleck, J. H., Phys. Rev. **57**, 426 (1940).
- 14) Brons, F., und C. J. Gorter, Physica **5**, 999 (1938).
- 15) De Vrijer, F. W. J. Volger und C. J. Gorter, Physica **11**, 412 (1946).
- 16) Broer, L. J. F. und D. C. Schering, Physica **10**, 631 (1943).
- 17) Dijkstra, L. J., Dissertation (Amsterdam 1943).
- 18) Du Pré, F. K., Dissertation (Leiden 1940).
- 19) Bolt, R. H., J. Acoust. Soc. Am. **10**, 228, (1938).
- 20) Montroll, J. Chem. Phys. **18**, 183 (1950).
- 21) Koppe, J. Chem. Phys. **18**, 638 (1950).

Diskussion

Diskussionsleiter: R. Feldtkeller (Stuttgart)
Mit 1 Abbildung

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Es ist also bei den gewöhnlichen paramagnetischen Relaxationserscheinungen so, daß sich das System im Temperaturgleichgewicht mit flüssigem Helium befindet und man eine bestimmte Relaxationszeit mißt. Diese Verhältnisse ändern sich, wenn das Gitter adiabatisch isoliert ist. Das ist ein Musterbeispiel für eine der Meixnerschen Gleichungen, nämlich für die Bedingung

$$\tau_{ad} < \tau_{is}$$

Und zwar ist es ein extremer Fall; denn wenn ich für einen paramagnetischen Kristall bei sehr tiefen Temperaturen die Relaxationszeiten ausrechne, dann ist eben die Relaxationszeit bei adiabatischen Vorgängen sehr, sehr viel kürzer als die bei isothermen, weil die spezifische Wärme bei so tiefen Temperaturen rapide abnimmt. Es kann sich hierbei um einen Faktor 1000 bis 10000 handeln, wenn man sich nur hinreichend weit unter 1°K befindet. Das hat noch eine gewisse Folge, nämlich für die Frage, ob bei Abkühlungsvorgängen durch adiabatische Entmagnetisierung die Temperatur des Gitters der Temperatur der Elektronenspins folgen wird. Die Relaxationszeit wird schon bei festgehaltener Gittertemperatur nicht besonders kurz, extrapoliert man sie auf $1/10$ oder $1/100^\circ \text{K}$, so würde sie auf ∞ ansteigen. Da aber die spezifische Wärme des Gitters dort sehr klein ist, ist die adiabatische Relaxationszeit, um die es sich dort handelt, doch sehr kurz. Es ist bemerkenswert, daß bei der ersten Diskussion dieser Frage durch Heitler und Teller dieser Unterschied von adiabatisch und isotherm einfach vergessen wurde. Sie kommen durch eine Abschätzung — die übrigens auch nicht richtig ist, was aber keine Rolle spielt — dazu, daß sich kein Gleichgewicht einstellt. Hätten sie daran gedacht, daß man hier mit τ_{ad} rechnen muß, dann wäre das entgegengesetzte Ergebnis herausgekommen, sogar mit ihren zu langen Relaxationszeiten. Es handelt sich also um ein Musterbeispiel, für die Unterschiede τ_{isoth} und τ_{ad} , die hier sehr ausgeprägt auftreten.

J. Meixner (Aachen). Wie ist es mit den Transporterscheinungen bei diesen Versuchen. Spielen sie eine große Rolle oder nicht?

L. C. van der Marel (Leiden). Sie meinen die Prozesse, die mit der Gitterrelaxation zusammenhängen und die von Kronig und Van Vleck theoretisch behandelt wurden?

J. Meixner (Aachen). Ich meine die ganz gewöhnliche Wärmeleitung des Systems zur Umgebung bei adiabatischen Vorgängen.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Wir haben in Leiden seinerzeit mit Herrn Du Pré Messungen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt und bei ganz niedrigen Frequenzen beobachtet man Relaxationserscheinungen. Da

trat die Frage auf, handelt es sich wirklich um eine Relaxation vom Spin zum Gitter, oder dürfte es einfach ein Wärmeleitungseffekt sein? Wir haben das mit den zur Verfügung stehenden Daten abgeschätzt und kamen zu dem Schluß, daß bei der isothermen Messung, d. h. also, wenn das Präparat in flüssiges Helium eingebettet ist, die Wärmeleitung im Präparat keine Rolle spielt. Die Wärmeleitung würde nur bemerkbar sein, wenn man eine sehr große Kugel nimmt. Es war aber nicht von vornherein zu beurteilen, ob der Wärmeaustausch mit dem Helium hinreichend gut ist. Doch gibt es dafür ein ziemlich gutes Kriterium, indem man feststellt, daß oberhalb und unterhalb des Lambda-Punktes des Heliums keine Unstetigkeit im Gang der Relaxationszeit vorhanden ist, obwohl doch der Wärmeaustausch mit flüssigem He II besser sein sollte, als mit He I . Ich glaube also, daß man die gewöhnliche Wärmeleitung eigentlich ausschließen kann. Mißt man die spezifische Wärme eines anderen Körpers und nicht, wie das schon früher durchgeführt wurde, die spezifische Wärme des eigenen Kristalls, dann mischt man die zwei Kristallsorten doch ziemlich feinkörnig und gleichmäßig miteinander. Tut man das nicht, nimmt man z. B. das Pulver auf die eine Seite und die andere Substanz auf die andere, dann könnte man wahrscheinlich auch schon Leitungsvorgänge beobachten.

L. C. van der Marel (Leiden). Ich habe Experimente gemacht mit zwei Salzen (ein paramagnetisches und ein nicht paramagnetisches Salz) unter den folgenden Umständen:

1. die zwei Salze waren nur miteinander gemischt,
2. die zwei Salze waren miteinander gemischt, und ein wenig Heliumgas war anwesend,
3. die zwei Salze waren aufeinander gepreßt.

Nur in den letzten zwei Fällen war die Zeit für das Erreichen des Gleichgewichtes kurz genug, um gute spezifische Wärme zu bekommen.

J. Volger (Eindhoven). Sind Vorteile der elektronischen vor der kalorischen Methode vorhanden?

L. C. van der Marel (Leiden). Ja, die Wärmekapazität der Halterung fällt heraus, weiter ist das Tempo der Messungen viel größer, und man mißt unmittelbar absolute Werte der Suszeptibilität. (Diese Methode, die nicht im Referate genannt worden ist, hat Derksen in Leiden für die direkte Messung von χ'' entwickelt. Die vom Sender (s. Abb. 1) in einem Schwingungskreis erzeugte

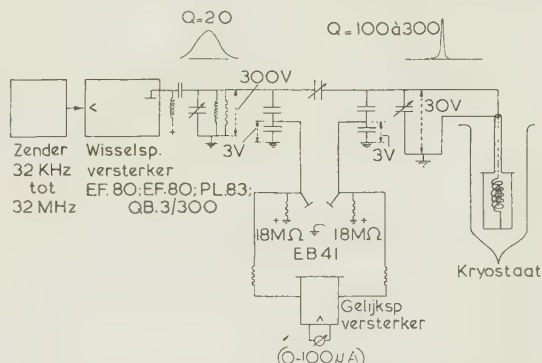


Abb. 1. Apparatur nach Derksen

Spannung beträgt 300 Volt. Durch eine schwache kapazitive Kopplung wird eine Spannung von 30 Volt in einem Schwingungskreis erregt, dessen Spule sich in einem Kryostaten befindet. Dieser Kreis hat einen hohen Gütefaktor, weil der Widerstand der Spule wegen der tiefen Temperatur sehr gering ist. Von diesen 30 Volt

greift man 3 Volt ab, ebenso wie von den ursprünglichen 300 Volt, und diese beiden Spannungen werden mittels einer Doppeldiode gleichgerichtet und die Differenzspannung nach Verstärkung mittels eines Gleichspannungsverstärkers gemessen. Zuerst wird die Apparatur ohne Probe so abgeglichen, daß das Mikroammperemeter keinen Ausschlag zeigt. Danach wird das Salz in die Kryostatspule eingebracht und damit der Gütefaktor der Spule geändert:

$$\frac{\delta Q}{Q} - \frac{\delta E}{E} = 4\pi q \chi''$$

Q = Gütefaktor, q = Füllfaktor.

Mit derselben Apparatur ist es möglich, χ' zu bestimmen, indem man zur Frequenz des Kryostatkreises eine bekannte Frequenz zumißt und die Differenz dieser zwei Frequenzen beobachtet. Bringt man das Salz in die Spule, so ändert sich die Eigenfrequenz um $4\pi \chi' q = \partial \nu / \nu$; q ist also bekannt, wenn man diese Größe für $H_0 = 0$ bestimmt. (χ' ist in diesem Falle die bekannte isotherme Suszeptibilität.)

F. H. Müller (Marburg). Ich hätte eine Frage zu Formel 15 Ihres Referates. Der erste Ausdruck rechts ist der übliche Debye-Term, der zweite aber hat offensichtlich eine andere Frequenzabhängigkeit. Liegt das daran, daß dieser zweite Ausdruck nur eine erste Approximation darstellt, oder ist es ein anderer Mechanismus, der streng zu dieser Frequenzabhängigkeit führt?

L. C. van der Marel (Leiden). Das zweite Glied rechts ist der Effekt der Spinrelaxation. Bei der paramagnetischen Relaxation kann man unterscheiden zwischen Gitter- und Spinrelaxation und einer neuentdeckten dritten Relaxationserscheinung. Nach Smith könnte man diese drei Erscheinungen zusammen phänomenologisch beschreiben mit den Formeln:

$$\chi' / \chi_0 = \frac{F}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \frac{1 - F - \alpha}{1 + \varrho'^2 \nu^2} + \alpha \int \frac{f(\varrho_3)}{1 + \varrho_3^2 \nu^2} d\varrho_3 \quad [X]$$

$$\chi'' / \chi_0 = \frac{F \varrho \nu}{1 + \varrho^2 \nu^2} + \frac{(1 - F - \alpha) \varrho' \nu}{1 + \varrho'^2 \nu^2} + \alpha \int \frac{f(\varrho_3) \varrho_3 \nu}{1 + \varrho_3^2 \nu^2} d\varrho_3,$$

$$\text{wobei } \int f(\varrho_3) d\varrho_3 = 1.$$

ϱ und ϱ' sind die Relaxationskonstanten in bezug auf Gitter- und Spinrelaxation, während ϱ_3 sich auf die dritte Relaxationserscheinung bezieht. Die Konstante α , die von dem magnetischen Felde, aber nicht von der Temperatur abhängt, ist hinzugefügt worden damit die Formeln von χ' / χ_0 und χ'' / χ_0 den Kronig-Kramerschen gehorchen.

F. H. Müller (Marburg). Also hat der zweite Ausdruck in Formel [15] prinzipiell keine andere als die für Relaxationserscheinungen übliche Frequenzabhängigkeit wenn er vollständig wäre?

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Es ist Formel 15 wohl so aufzufassen: für das erste Glied glaubt man eine einigermaßen gute Theorie zu haben; dieser Teil der Formel ist sozusagen vollständig. Beim zweiten Relaxationseffekt mit dem ϱ' befindet man sich experimentell bisher in dem Gebiet, in dem dieser Effekt gerade anfängt, Verluste zu geben. So muß also die angeschriebene Form des zweiten Gliedes als das Anfangsglied einer Reihenentwicklung betrachtet werden, bei der man auch für etwa auftretende mehrfache Relaxationsfrequenzen die ersten Terme doch noch in der angeschriebenen Form zusammenfassen kann. Der Anlauf der Verluste von seiten kleinerer Frequenzen her wird immer durch eine solche Formel dargestellt. Die gegebene Formulierung präjudiziert nichts.

J. Meixner (Aachen). Das erste Glied rechts in [X] bezieht sich also auf die Spinrelaxation, das zweite auf die Gitterrelaxation und das dritte auf das neuentdeckte? Und hier handelt es sich wohl um ein ganzes Spektrum?

L. C. van der Marel (Leiden). Man weiß eben noch nicht, ob man es mit einer Relaxationsfunktion beschreiben kann.

R. Feldtkeller (Stuttgart). Wo liegen die Frequenzgebiete, in denen diese Relaxationserscheinungen beobachtet werden?

L. C. van der Marel (Leiden). Die Frequenzen, bei denen Gitterrelaxation von Bedeutung ist, variieren von 10^7 Hz bei Temperaturen der flüssigen Luft bis 10^2 Hz bei Temperaturen des flüssigen Heliums. Bei der Spinrelaxation sind Frequenzen von etwa 10^9 Hz am besten brauchbar, während bei der dritten Relaxationserscheinung die günstigsten Frequenzen zwischen 10^6 und 10^7 Hz liegen.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Die Gitterrelaxationen, also das Gleichgewicht zwischen Spin und Gitter, sind sehr stark temperaturabhängig, mehr als die anderen, und laufen über ein weites Frequenzgebiet hinweg.

H. Kneser (Stuttgart). Haben Sie in Leiden Anhaltspunkte darüber, ob die spezifische Wärme des Gitters selbst eine Relaxationszeit besitzt? Ein solcher Effekt ist doch angeblich von Bordonni bei ganz tiefen Temperaturen gefunden worden. Haben Sie im Kälte-Laboratorium solche Versuche gemacht?

L. C. van der Marel (Leiden). Nein, Messungen von Wärmeleitungen bei tiefen Temperaturen sind sehr spärlich.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Man kann hierzu noch etwas mehr sagen: bei der Wärmeleitung an einem Einkristall kann man das Verhalten ungefähr dadurch deuten, daß man für die Debye-Wellen eine freie Weglänge einführt. Man wird für kleine Kriställchen und für perfekte Einkristalle finden, daß die freie Weglänge gleich den Abmessungen des Kristalls ist. Die Wärmeleitung geht also so vor sich, daß die Wärmewellen nur an den Begrenzungsflächen des Kristalls gestreut werden. Für größere Kristalle trifft das nicht mehr zu; bei wachsendem Kristalldurchmesser strebt die freie Weglänge einem konstanten Grenzwert zu. Nur für größere Kristalle kann man also im eigentlichen Sinne von einer spezifischen Wärmeleitfähigkeit sprechen. Aus den experimentellen Daten ergibt sich nun bei etwa 1° K eine freie Weglänge von einigen mm bis einigen cm. Bei einer Schallgeschwindigkeit von etwa 10^5 cm/sec und einer freien Weglänge von 10^{-1} cm ergibt sich eine Relaxationszeit von der Größenordnung von Mikrosec.

H. Kneser (Stuttgart). Das könnte sehr gut zu den Versuchen von Bordonni passen.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Mehr ist mir darüber nicht bekannt. Es handelt sich nur um einen indirekten Schluß aus der Wärmeleitung. Angeblich soll es so sein, daß beim Diamant die Lebensdauer der elastischen Wellen noch viel länger ist und daß man dort gerade eine Spiegelung ohne Richtungs- oder Energieverlust an der Oberfläche annehmen muß. Wenn man also sauber gespaltene Diamanten hat, dann sieht es so aus, als wenn die Wärmeleitungsstellen sich einfach an den Kristallflächen spiegelten. Simon in England hat Messungen an ziemlich großen Diamanten durchgeführt, die er in Stücke zerschnitten hat und in diesen Fällen dürften eigentlich die Relaxationszeiten ziemlich beträchtlich werden.

Aus dem Institut für Nachrichtentechnik der Techn. Hochschule Stuttgart

Ferromagnetische Relaxationsvorgänge

Von R. Feldtkeller

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1953)

Größen und Formelzeichen

Die ferromagnetische Relaxation spielt sich zwischen der Feldstärke H und der Induktion B ab. Nach einem Sprung der Feldstärke von 0 auf H springt die Induktion von 0 auf die unrelaxierte Induktion B_{ur} und vergrößert sich dann um den nachwirkenden Anteil $B_n \cdot f_B(t)$, wobei $f_B(t)$ von 0 bis 1 anwächst.

Solange die Induktionen B_{ur} und B_n der Feldstärke proportional sind, bezieht man sie auf die Feldstärke und betrachtet die Permeabilität μ , die sich entsprechend aus dem unrelaxierten Anteil μ_{ur} und dem nachwirkenden Anteil $\mu_n \cdot f_B(t)$ zusammensetzt.

Man kann auch einen Sprung der Induktion von 0 auf B vorgeben und die Feldstärke betrachten, die auf den unrelaxierten Wert H_{ur} springt und sich dann um den nachwirkenden Anteil $H_n \cdot f_H(t)$ vermindert, wobei $f_H(t)$ von 0 auf 1 zunimmt. Im linearen Bereich bezieht man die Feldstärke auf die Induktion und erhält den Kehrwert ψ der Permeabilität, der sich aus dem unrelaxierten Anteil ψ_{ur} und dem nachwirkenden Anteil $\psi_n \cdot f_H(t)$ zusammensetzt.

Mit den Methoden der Wechselstrom-Meßtechnik kann man die Folgen sinusförmiger Erregung besser beobachten als die Folgen eines Sprunges der Erregungsgröße. Man mißt die komplexe Permeabilität $\bar{\mu} = \mu_{ur} + \mu_n \cdot F_B(\omega)$ als Funktion der Frequenz ω oder ihren Kehrwert $\bar{\psi} = \psi_{ur} - \psi_n \cdot F_H(\omega)$. Die Ortskurve der komplexen Permeabilität $\bar{\mu} = \mu_{LR} - j\mu_{RR}$ zeigt Abb. 1*). Sie wäre mit

$$\bar{\mu} = \mu_{ur} + \mu_n \frac{1}{1 + j\omega \cdot \tau_B}$$

ein Halbkreis, wenn die ferromagnetische Relaxation durch eine einzige Zeitkonstante τ_B bestimmt würde. Das gleiche gilt für die Ortskurve des Kehrwertes $\bar{\psi} = \psi_{LB} + j\psi_{RP} = \psi_{ur} - \psi_n \cdot \frac{1}{1 + j\omega \cdot \tau_H}$. Nimmt man die

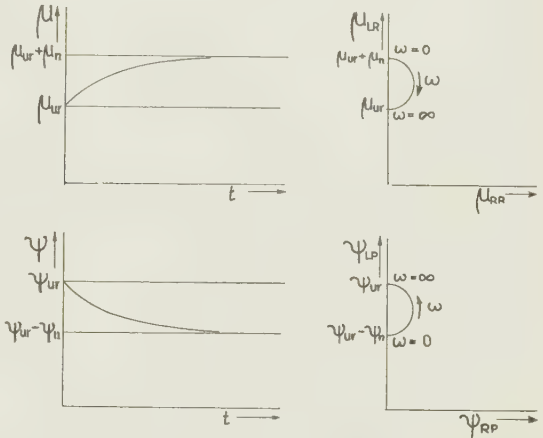


Abb. 1. Zeitfunktion und Frequenzfunktion der Permeabilität μ und ihres Kehrwertes ψ unter dem Einfluß einer ferromagnetischen Nachwirkung

Häufigkeitsverteilung $g(\tau)$ der Relaxationszeiten, z. B. nach einem Gaußschen Gesetz, über $\ln \tau$ an, so kann man leicht die Zeitfunktionen $f_B(t)$ und $f_H(t)$ und die komplexen Frequenzfunktionen $F_B(\omega)$ und $F_H(\omega)$ berechnen.

Abb. 2 zeigt Häufigkeitskurven der Zeitkonstanten mit verschiedenen Streubreiten. Man kann diese Streukurven durch Rechtecke annähern und mit den Quotienten τ_{μ}/τ_{ν} der größten und kleinsten Zeitkonstanten dieser Rechtecke die Streuung anschaulich kennzeichnen.

Abb. 3 zeigt die zu diesen Häufigkeitskurven gehörenden Zeitfunktionen $f(t)$,

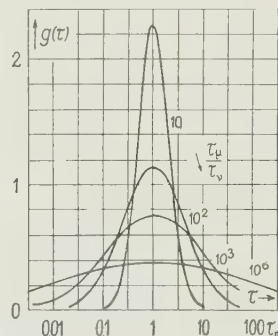


Abb. 2. Die Häufigkeitsfunktion der Relaxationszeiten für verschiedene Streubreiten τ_{μ}/τ_{ν}

*) Man ordnet der Permeabilität $\bar{\mu}$ die Reihenschaltung eines Induktivität L_R und eines Widerstandes R_R , dem Kehrwert $\bar{\psi}$ die Parallelschaltung einer Induktivität L_P und eines Widerstandes R_P zu.

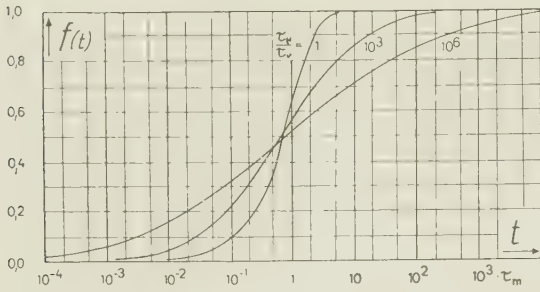


Abb. 3. Der Einfluß der Streubreite der Relaxationszeiten auf die Zeitfunktion $f(t)$ der Nachwirkung.

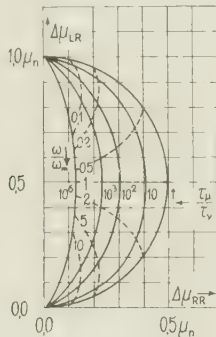


Abb. 4. Der Einfluß der Streubreite der Relaxationszeiten auf die komplexe Frequenzfunktion $F(\omega)$ der Nachwirkung.

Abb. 4 die komplexen Funktionen $F(\omega)$ der Frequenz. (1)

Durch Zerlegung beobachteter Funktionen der Zeit oder der Frequenz in derartige Teilkurven gewinnt man die Häufigkeitsverteilung der Relaxationszeiten, unter der die ferromagnetische Relaxation abläuft.

Richter-Nachwirkung im α -Eisen

Bei der Abkühlung eines geglühten ferromagnetischen Materials auf Raumtemperatur bildet sich nach dem Unterschreiten der Curie-Temperatur die spontane Magnetisierung parallel zu den Würfelkanten aus. Dabei unterteilt sich das Material in Weißsche Bezirke, die durch 180° -Bloch-Wände und durch 90° -Bloch-Wände begrenzt werden. Abb. 5 zeigt eine 90° -Bloch-Wand, die die Richtung der spontanen Magnetisierung um 90° umlenkt.

Gelöste Fremdatome wie Kohlenstoff finden sich in dem durch Magnetostraktion gedehnten Gitter in zwei Energiestufen, in einer niedrigen Energiestufe auf den längeren Würfelkanten, die parallel zur spontanen Magnetisierung liegen, und in einer höheren Energiestufe auf den Würfel-

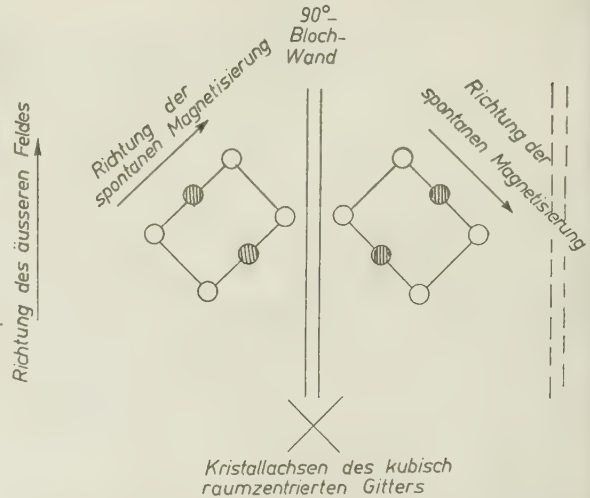


Abb. 5. Verzerrung des Kristallgitters und günstige Zwischengitterplätze der Einlagerungsatome zu beiden Seiten einer 90° -Bloch-Wand.

kanten senkrecht dazu. Längere Zeit nach dem Abkühlen ist die höhere Energiestufe unbesetzt.

Schreibt man einen festen Induktionswert durch ein äußeres Feld vor, so bewegt sich die Bloch-Wand parallel zu sich selbst und nimmt fest die gestrichelt gezeichnete Lage an. In dem von ihr überstrichenen Gebiet dreht sich die spontane Magnetisierung und mit ihr die Verzerrung des Kristallgitters um 90° . Hierdurch werden die Fremdatome in diesem Gebiet auf die höhere Energiestufe angehoben. Sie suchen, sobald sie thermodynamisch die Möglichkeit dazu finden, die günstigeren Würfelkanten auf und fallen dabei statistisch auf die niedrigere Energiestufe zurück. Um die neue Induktion B aufrecht zu halten, ist also zunächst eine große Feldstärke H_{ur} erforderlich, die sich aber im Laufe der Zeit von selbst um $H_n \cdot f_H(t)$ verringert. Die Feldstärke zeigt Richter-Nachwirkung. (2, 3)

Die Richter-Nachwirkung ist primär an eine Verlagerung der Bloch-Wand, also an einer Änderung der Induktion gebunden. Es ist deshalb physikalisch sinnvoll, sie durch den Kehrwert der Permeabilität zu beschreiben:

$$\psi = \psi_{ur} - \psi_n \cdot f_H(t); \quad \bar{\psi} = \psi_{ur} - \psi_n \cdot F_H(\omega)$$

Die kennzeichnenden Eigenschaften der Richter-Nachwirkung können der Abb. 6 entnommen werden, die die beiden Komponenten des Kehrwertes $\bar{\psi}$ der komplexen Permeabilität als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur darstellt. Diese

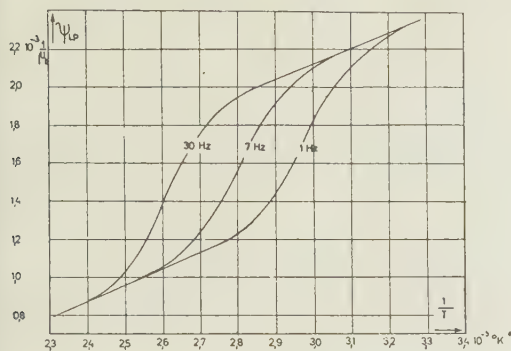


Abb. 6a.

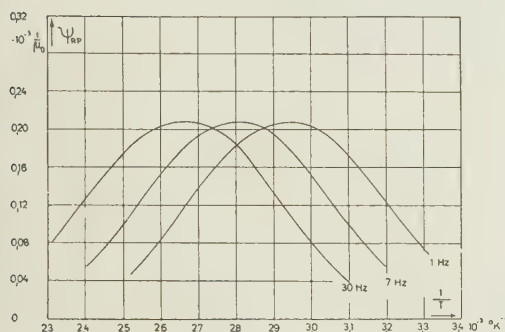


Abb. 6b.

Abb. 6. Die Komponenten des Kehrwertes der komplexen Permeabilität von kohlenstoffhaltigem Silizium-Eisen unter dem Einfluß der Richter-Nachwirkung

kennzeichnenden Eigenschaften erschließen sich nur bei dieser Wahl der Koordinaten. Die totale Größe der Nachwirkung ist temperaturunabhängig, die für sie charakteristische mittlere Frequenz ist proportional zu $\exp\left(-\frac{0,9 \text{ eV}}{kT}\right)$.

Die Aktivierungsenergie von 0,9 eV entspricht genau dem aus der Metallkunde für die Diffusion von gelöstem Kohlenstoff im α -Eisen bekannten Wert. Der mittlere Diffusionsweg ist von der Größenordnung der halben Gitterwürfelkante.

Relaxationsvorgänge vom Typ der Richter-Nachwirkung stellt man entweder durch ψ_{RP} als Funktion der Frequenz ω mit der Temperatur als Parameter dar (Abb. 7) oder als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur mit der Frequenz als Parameter (Abb. 8).

In beiden Darstellungen gewinnt man die Aktivierungsenergie aus der Zuordnung des Parameters $\left(\frac{1}{T}\right)$ oder ω und der Abszisse $\left(\omega\right)$ oder $\left(\frac{1}{T}\right)$ in den Maxima der Kurven.

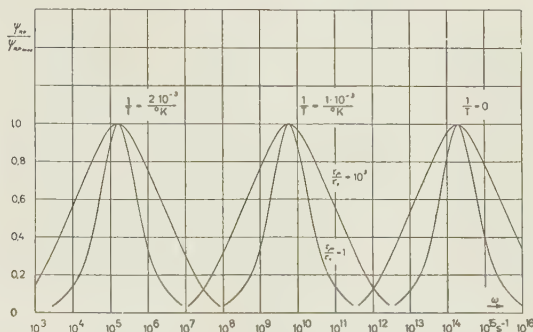


Abb. 7. Die Komponente ψ_{RP} des Kehrwertes der komplexen Permeabilität unter dem Einfluß der Richter-Nachwirkung als Funktion der Frequenz.

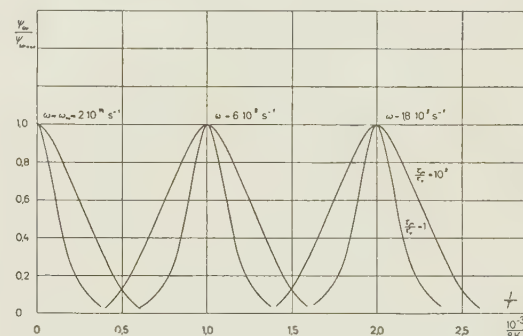


Abb. 8. Die Komponente ψ_{RP} des Kehrwertes der komplexen Permeabilität unter dem Einfluß der Richter-Nachwirkung als Funktion der Temperatur.

In der Darstellung Abb. 7 erhält man die Streubreite der Zeitkonstanten unmittelbar aus dem Vergleich der Kurvenform mit Abb. 2, in der Darstellung Abb. 8 erst, wenn wir die Aktivierungsenergie E kennen und $\frac{E}{kT}$ als Abszisse wählen.

Die Richter-Nachwirkung gehorcht bei Feldstärken unter $5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}}$ praktisch linearen Gesetzen, bei größeren Feldstärken wird sie von nichtlinearen Vorgängen beherrscht.

Desakkommodation im α -Eisen

Wenn sich beim Abkühlen unter den Curie-Punkt die Weißschen Bezirke und die Bloch-Wände ausbilden, so befinden sich die gelösten Fremdatome statistisch unregelmäßig auf sämtliche Würfelkanten des Kristallgitters verteilt. Zwei Drittel davon befinden sich auf den höheren, ein Drittel auf der niederen Energiestufe. Diese Verteilung ändert sich in äußerst kurzer Zeit, indem praktisch alle Fremdatome Zwischen-gitterplätze mit niedriger Energiestufe aufsuchen.

Bei tiefen Temperaturen sind die Fremdatome praktisch unbeweglich. Bringt man das Material in ein Wechselfeld mit anfänglich sehr großer, dann langsam verschwindender Amplitude, so bilden sich erfahrungsgemäß die Bloch-Wände nicht wieder an der alten Stelle. Die Fremdatome müssen sich entsprechend der neuen Lage umgruppieren. Hierdurch verfestigt sich die Bindung der Bloch-Wände an ihre Ruhelage spontan. Diesen Vorgang, in dem die Anfangspermeabilität abnimmt, nennt man Desakkommodation. Seine Dauer ist ebenfalls proportional zu $\exp. \frac{0,9 \text{ eV}}{k T}$ (Abb. 9).

(4)

Die Festigung der Bindung der Bloch-Wände erschwert die leichten Barkhausensprünge. Legt man nach Ablauf der Desakkommodation ein genügend großes Wechselfeld an, so beobachtet man eine Hystereseschleife von ungewöhnlicher Form (Abb. 10). Läßt man das Wechselfeld länger wirken, so verschwindet die Einbuchtung wieder, weil infolge der Barkhausensprünge die Fremdatome nicht unter der dauernden Einwirkung einer Bloch-Wand in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft stehen und sich statistisch auf alle Wür-

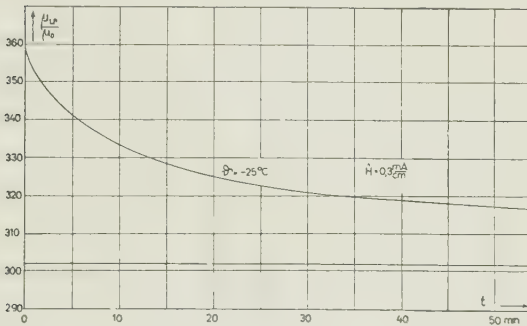


Abb. 9. Desakkommodation bei kohlenstoffhaltigem Silizium-Eisen. Änderung der Anfangspermeabilität nach der Abmagnetisierung

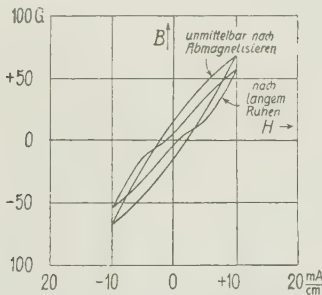


Abb. 10. Desakkommodation bei kohlenstoffhaltigem Silizium-Eisen. Änderung der Hystereseschleife nach der Abmagnetisierung

felkanten verteilen. Damit wächst auch die Permeabilität (Kriechen). (5)

—70° C-Nachwirkung im α -Eisen

Im α -Eisen, unabhängig vom Siliziumgehalt der Legierung und auch unabhängig von gelösten Fremdatomen, d. h. unabhängig von der Richter-Nachwirkung, findet sich ein zweiter Relaxationsvorgang des gleichen Types, der bei —70° C eine mittlere Zeitkonstante τ_m hat, die einer Frequenz von 1 kHz entspricht. Die mittlere Zeitkonstante ist, wie bei der Richter-Nachwirkung, stark temperaturabhängig; die Aktivierungsenergie beträgt aber nur 0,3 eV. (6)

Jordan-Nachwirkung

In einem ferromagnetischen Material sei bei der Feldstärke H_1 die Induktion B_{ur} erreicht. Der festgehaltenen äußeren Feldstärke überlagern sich im Innern des Materials fluktuierende Magnetfelder, die zusätzliche Barkhausensprünge auslösen. Alle diese spontanen Barkhausensprünge zusammen äußern sich im B - H -Diagramm als Sekundärschleife, deren Amplitude mit der Zeit zunimmt. (7, 8) Sie schiebt sich an der Fortsetzung des ansteigenden Astes der Hystereseschleife in die Höhe, wodurch die mittlere Induktion in einem Relaxationsvorgang von B_{ur} aus um B_n ansteigt (Abb. 11). Diesen Vorgang nennt man Jordan-Nachwirkung.

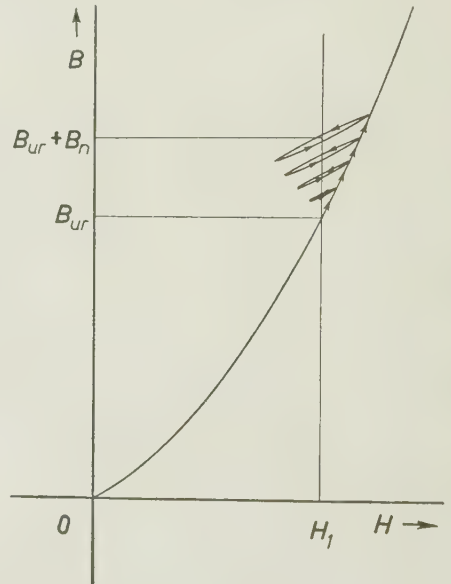


Abb. 11. Jordan-Nachwirkung, hervorgerufen durch fluktuierende Felder. Anstieg der mittleren Induktion infolge von Sekundärschleifen mit wachsender Amplitude

Wenn der aufsteigende Ast der Hystereseschleife eine Parabel von der Form

$$B = \mu H + v \cdot H^2$$

ist, dann ist der durch das fluktuierende Feld veranlaßte Relaxationsvorgang der Steigung des Astes, also der Feldstärke H proportional und gehorcht somit den linearen Gesetzen.

Die Häufigkeit der Zeitkonstanten wird durch das fluktuierende Feld bestimmt. In Ferriten und in Eisenpulver-Kernen scheint die Häufigkeit $g(\tau) \cdot d \ln \frac{\tau}{\tau_m}$ konstant zu sein. Die Ortskurve der komplexen Permeabilität ist dort eine Parallele zur Achse, die eine logarithmische Frequenzskala von vielen Dekaden trägt. Es ist nicht möglich, eine mittlere Frequenz oder Relaxationszeit anzugeben (Abb. 12).

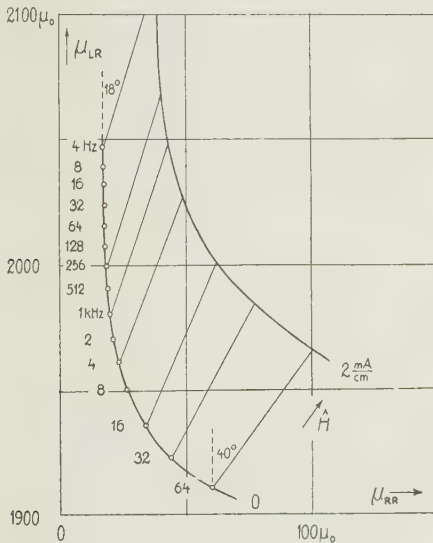


Abb. 12. Komplexe Permeabilität eines hochpermeablen Ni-Zn-Ferrites, Jordan-Nachwirkung bei tiefen Frequenzen

In kohlenstofffreien Silizium-Eisen-Bleichen und in Nickel-Eisen-Bleichen entspricht die Ortskurve der Jordan-Nachwirkung etwa einer Streubreite der Zeitkonstanten von $1:10^3$. Die mittlere Frequenz liegt bei Zimmertemperatur etwa bei 10^3 Hz und nimmt mit fallender Temperatur ab.

In kohlenstoffhaltigem α -Eisen wird die Jordan-Nachwirkung durch die Richter-Nachwirkung und die Desakkommodation beeinflusst.

Relaxationsvorgänge in hochpermeablen Ferriten

Die hochpermeablen Ferrite zeigen verschiedene ferromagnetische Relaxations-

vorgänge, deren physikalische Deutung noch aussteht.

Die Permeabilität fällt bei sehr hohen Frequenzen auf sehr kleine Werte ab, so daß praktisch die gesamte Permeabilität der Nachwirkung unterliegt (Abb 13). Diesem Hauptrelaxationsvorgang überlagern sich Relaxationsvorgänge vom Typ der Jordan-Nachwirkung im Gebiet tiefer Temperaturen zwischen -100°C und -200°C Relaxationsvorgänge vom Typ der Richter-Nachwirkung. Es ist sehr schwer, die einzelnen Relaxationsvorgänge quantitativ voneinander zu trennen. Sie scheinen auf Vorgänge mit Aktivierungsenergien von 0,15 bis 0,3 eV hinzudeuten. (9)

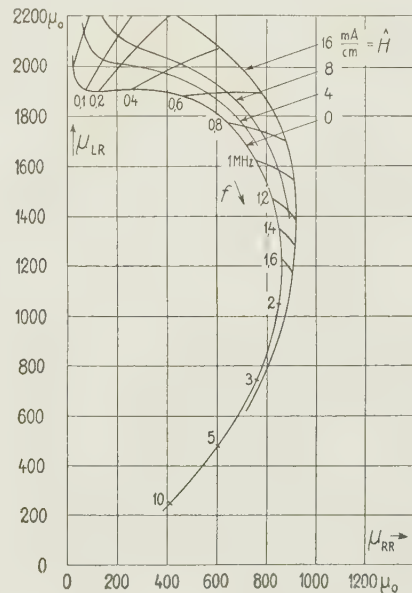


Abb. 13. Komplexe Permeabilität eines hochpermeablen Ni-Zn-Ferrites. Hauptrelaxation bei hohen Frequenzen

Relaxationen der Hysteres

Die in Barkhausensprüngen der Bloch-Wände erreichten hohen Induktionen bei Feldstärken, welche der Koerzitivkraft vergleichbar sind, erscheinen ebenfalls relaxiert. Wegen der Wirbelströme ist es sehr schwer möglich, diese Relaxationsvorgänge in ferromagnetischen Metallen zu studieren. In hochpermeablen Ferriten kann man sie gut beobachten, wenn man durch eine plötzlich angelegte Gleichspannung die Induktion zwingt, in kurzer Zeit linear anzusteigen.

Die Feldstärke $H - H_0$, vom Arbeitspunkt aus gerechnet, steigt bei sehr langsamem Induktionsanstieg so an, wie es die

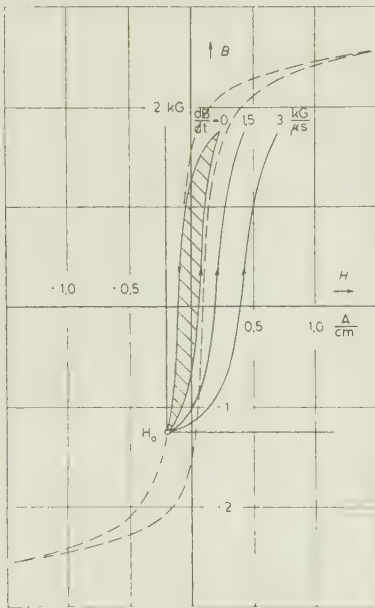


Abb. 14. Aufsteigender Ast einer Hystereseschleife eines hochpermeablen Ni-Zn-Ferrits bei verschiedener Geschwindigkeit des Induktionsanstieges.

vom Arbeitspunkt ausgehende statische B - H -Kurve verlangt (Abb. 14). Mit zunehmender Geschwindigkeit des Induktionsanstieges ist die Feldstärke $H_{dyn} - H_0$ proportional der Feldstärke $H_{stat} - H_0$, die zur statischen Schleife gehört. Der Proportionalitätsfaktor ist eine Funktion von $\frac{dB}{dt}$, und zwar praktisch proportional $\sqrt{\frac{dB}{dt}}$. Die Feldstärke verdoppelt sich bei Geschwindigkeiten des Induktionsanstieges von der Größenordnung $10 \frac{kG}{\mu sec}$.

Ein so ausgesprochen nichtlinearer Vorgang kann natürlich nicht mit dem Begriff der Relaxationszeit beschrieben werden. (10)

Literatur

- 1) Feldtkeller, R. und G. Sorger, Arch. elektr. Übertr. **7**, 79 (1953).
- 2) Richter, R., Ann. Phys. Lpz. **29**, 605, (1937).
- 3) Snoek, L., Physica **5**, 663 (1938).
- 4) Atorf, H., Z. Phys. **76**, 513 (1932).
- 5) Feldtkeller, R., VDE-Fachberichte **13**, 302 (1949).
- 6) Sorger, G., Z. angew. Phys. (im Druck).
- 7) Jordan, H., Elektr. Nachr. Techn. **1**, 7 (1924).
- 8) Néel, L., Colloques Internationaux XXVII, Ferromagnetisme et Antiferromagnetisme (Paris 1951).
- 9) Feldtkeller, R. und O. Kolb, Z. angew. Phys. **4**, 448 (1952).
- 10) Einsele, Th., Z. angew. Phys. (im Druck).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. B. G. Casimir (Eindhoven)

Mit 5 Abbildungen

J. Meixner (Aachen). Ich habe eine Frage zu Ihrer Bemerkung, daß die natürliche Darstellung H/B ist, bzw. daß diese die überhaupt einzig mögliche ist. Man könnte doch die Beziehung einfach umdrehen und schreiben $B/H = \mu_0 - \mu_{nachw}$, wobei natürlich dann μ_{nachw} nicht mehr einfach das Reziproke von $1/\mu_{nachw}$ ist.

R. Feldtkeller (Stuttgart). Bei der Richternachwirkung tritt zu der Energie, die zum Aufbau einer Bloch-Wand erforderlich ist, durch Platzwechsel der Fremdatome ein zeitabhängiger Energieanteil hinzu. Also wird hier

$$H = \text{const.} (E_{\text{relax}} + E_{\text{nachw}}) \cdot B$$

$$\text{oder } \frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{\mu} \right)_{\text{relax}} + \left(\frac{1}{\mu} \right)_{\text{nachw}}$$

Der erste Summand trägt die Temperaturabhängigkeit der Kristallenergie usw., der zweite Summand trägt die Temperaturabhängigkeit der Platzwechselvorgänge. Nur im Kehrwert der Permeabilität erscheinen beide Vorgänge voneinander getrennt. Rechnet man auf die Permeabilität selbst um, was man bei kleineren Feldstärkeamplituden darf, da alle Magnetisierungsvorgänge hier als linear angesehen werden können, so wird der nachwirkende Anteil von

$$\mu = \mu_{\text{relax}} - \mu_{\text{nachw}}$$

$$\text{sowohl von } \left(\frac{1}{\mu} \right)_{\text{relax}} \text{ wie von } \left(\frac{1}{\mu} \right)_{\text{nachw}}$$

bestimmt und bekommt eine sehr unübersichtliche Temperaturabhängigkeit.

J. Meixner (Aachen). Formal könnte man es doch wohl erreichen. Bei der Spannungs-Dehnungsbeziehung liegt ja das gleiche vor. Sie können doch den Nachwirkungsmodul einmal so definieren und einmal umgekehrt. Ich muß aber zugeben, daß es in dieser ersten Schreibart viel einfacher aussieht.

M. Kornetzki (Karlsruhe). Ich möchte etwas von der praktischen Seite aus dazu sagen. Wenn man früher das Rayleigh-Gesetz nachprüfte, hat man zunächst einen geradlinigen Anstieg der Permeabilität mit der Feldstärke erwartet. Das war ja auch bei sehr vielen Materialien der Fall, sonst wäre ja das Rayleigh-Gesetz nicht gefunden worden. Erst in letzter Zeit hat man bei genaueren Untersuchungen gemerkt, daß es Materialien gibt, die wesentliche Abweichungen von dem Rayleigh-Gesetz zeigen. Besonders bei Ferriten beobachtet man häufig, daß die Permeabilität nicht linear mit der Feldstärke ansteigt, sondern daß sich eine Kurvenform ergibt, wie sie in der Abb. 1 angegeben ist. Es war nun schon seit einiger Zeit bekannt, daß dann, wenn man solche Kurven findet, Nachwirkungseffekte vorhanden sind. Die Deutung hierfür stand aus. Und das, was Herr Feldtkeller hier mitgeteilt hat, ist eigentlich die Deutung für einen Effekt, mit dem sich die Magnetiker schon seit einer Reihe von Jahren herumgeärgert haben, ohne den Zusammenhang formelmäßig erfassen zu können. Man vermutete zwar immer, daß die Ausbeulung in der Kurve (Abb. 1) mit der Nachwirkung zusammenhängt, aber wie der Mechanismus dazu aussah, war bisher unbekannt.

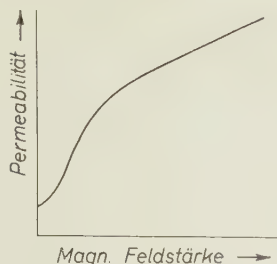


Abb. 1. Typischer Verlauf von $u = f(G)$ bei Ferriten

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Herr Feldtkeller hat bemerkt, daß für Ferrite die Relaxationen und andere Erscheinungen, die bei hohen Frequenzen auftreten, physikalisch noch nicht hinreichend gedeutet worden sind. Wir sind uns wohl darüber einig, daß der Vorschlag von Herrn Snoek, das Verhalten auf gyromagnetische Effekte zurückzuführen, doch wesentlich mit der Sache zu tun hat, obwohl man die Theorie nicht quantitativ durchführen können, und auch andere Faktoren mitspielen werden, die wir noch nicht verstehen. Ich glaube, Herr Feldtkeller ist mir einig, daß die gyromagnetischen Erscheinungen sicher eine Rolle spielen, vielleicht besteht eine gewisse Differenz zwischen uns hinsichtlich der Größe dieser Rolle. Aber darin werden wir uns schon nähern. Mir scheint allerdings ziemlich gesichert, daß die Anfangspermeabilität der Ferrite nicht auf dem Mechanismus der Wandverschiebungen, sondern auf Drehprozessen beruht. Es gibt ja noch eine zweite Möglichkeit, eine Magnetisierung zu erhalten. Es können sich nämlich die Magnetisierungsvektoren in den einzelnen Bezirken noch in Richtung des Feldes drehen. Wie stark das eintritt, hängt von der Kristallanisotropie ab. Bei metallischen Werkstoffen mit hoher Permeabilität beruht diese im allgemeinen auf Verschiebungen einer Bloch-Wand. Auf Grund von Experimenten von Herrn Wijn glauben wir aber, daß bei hochpermeablen Ferriten die Anfangspermeabilität im wesentlichen von Drehprozessen herührt. Dafür sprechen eine ganze Zahl von Experimenten, die mir persönlich ziemlich überzeugend vorkommen. Das bedeutet also, daß für die Anfangspermeabilität der Mechanismus der Wandverschiebung keine bedeutende Rolle spielen wird, obwohl er noch einen Beitrag liefern kann. Allerdings wäre es so, daß in dem Augenblick, in dem die Kurve anfängt nach oben zu steigen, plötzlich Wandverschiebungen dazukommen. In diesem Gebiet würde man die hier diskutierten Erscheinungen erwarten. Und das dürfte wohl auch mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmen.

F. H. Müller (Marburg). Der magnetische Fall zeigt, daß ein Diagramm mit einer symmetrischen Ortskurve durch die andere Darstellung (reziprok) unsymmetrisch wird. Vielleicht sollte man sich hier an das Bild von Ortskurven erinnern, das im dielektrischen Fall ziemlich häufig auftritt, und bei Hochpolymeren, ebenso aber auch im Mikrowellenbereich für Flüssigkeiten (Smyth). Die Ortskurve ist also häufig nicht ein Halbkreis, sie ist auch kein Kreisbogen mit heruntergedrücktem Mittelpunkt. Statt dessen findet man an der einen Seite die charakteristische fast lineare Unsymmetrie. Könnte man nicht vermuten, daß auch im dielektrischen Falle durch den Übergang der Darstellung mit ϵ' , ϵ'' zum Reziproken $1/\epsilon'$, $1/\epsilon''$ eine Symmetrisierung auftritt und daß dies damit zusammenhängt, daß dann die bessere Erklärung ebenfalls durch „Parallelschaltung“ erfolgt.

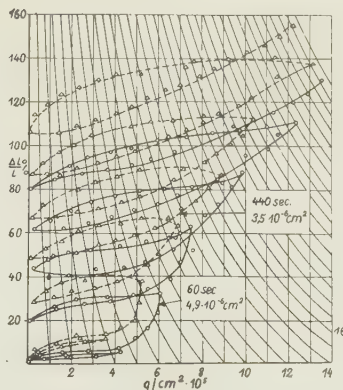


Abb. 2. Zug-Dehnungsdiagramm für P_6C_6 -Fasern mit eingeschobenen Entlastungen (F. H. Müller, Kolloid-Z. 113, 159, 1949)



Abb. 3. Schub-Flächen-Diagramm für gespreitetes Polystyrol auf Wasser mit Zyklon (F. H. Müller u. K. Hauff, Kolloid-Z. 129, 49, 1952)

Noch eine zweite Bemerkung. In Abb. 11 des Referates von Herrn Feldtkeller wird eine Kurve mit Schleifen gezeigt. Der Charakter dieser Kurve ähnelt Kurven, die wie bei periodischer Verformung von Fasern (Zug-Dehnungs-Diagramme mit eingeschalteter Entlastung) erhalten haben (Abb. 2). Die Kurven ähneln auch sehr Schub-Flächen-Diagrammen mit eingeschalteter Entlastung, die wir bei Langmuirfilmen, insbesondere an gespreiteten Hochpolymeren fanden (Abb. 3). Vielleicht ergeben sich aus den Analogie-Übertragungen der magnetischen Deutung Hinweise für die Deutung dieser mechanischen Eigenschaften bei Hochpolymeren.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ich möchte noch eine etwas lehrhafte Bemerkung vorbringen: es ist in elektrotechnischen Kreisen allgemein üblich, ein $\tan \delta$ anzugeben. Sobald man mit derart komplizierten Erscheinungen zu tun hat, bei denen man ganze Frequenzspektren und teils große Verlustwinkel hat, kann man eigentlich bei Auftragung von $\tan \delta$ als Funktion der Frequenz sehr wenig aussagen. Eigentlich hat $\tan \delta$ nur dann einen Sinn, wenn die Verlustwinkel klein sind, z. B. 10^{-2} , und dann kann man gerade so gut δ an Stelle von $\tan \delta$ sagen; denn das nächste Glied in der Reihenentwicklung ist $\frac{1}{3} \delta^3$. Man kann sich deshalb fragen, warum die Techniker nicht einfach immer über δ reden vielleicht weil man dann gelegentlich rad. und grad miteinander verwechseln und einen Fehler um einen Faktor machen würde.

Es ist wohl leider auch so, daß man nicht immer von vornherein sagen kann, ob man μ oder $1/\mu$ auftragen soll, weil eben, wie Sie gesagt haben, sowohl Parallel- als auch Serienschaltungen vorkommen. In gewissen Fällen wird man wohl den Kehrwert bevorzugen und dadurch den physikalischen Vorgang besser erkennen. In anderen Fällen kann aber die Wahl von μ' und μ'' von Vorteil sein.

R. Feldtkeller (Stuttgart). Die Formulierung der Gesetze des Ferromagnetismus bringt uns immer in eine gewisse Verlegenheit. Die Hysterese kann man mit Rayleigh und Preisach sinnvoll durch die Permeabilität μ beschreiben, die Wirkung der Wirbelströme und die wichtigsten Relaxationseffekte aber viel einfacher mit dem Kehrwert $1/\mu$ der Permeabilität. Wir müssen deshalb immer von der einen Sprache zur anderen übergehen und praktisch beide beherrschen.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Das ist aber in der Schaltungstechnik das gleiche. Man kommt nicht nur mit Serienschaltungen oder nur mit Parallelschaltungen aus.

P. Henninger (Karlsruhe). Zur Frage des Ersatzes von $\text{tg } \delta$ durch δ eine praktische Bemerkung: Ein Papierkondensator, der mit einem chlorierten Diphenyl imprägniert wird, könnte wohl im Bereich eines kleinen $\text{tg } \delta$, d. h. bei Temperaturen oberhalb 20° durch ein δ charakterisiert werden ($\text{tg } \delta$ nahezu $= \delta$), dagegen bei Temperaturen unterhalb von 0° durch ein $\text{tg } \delta$, da dort Werte bis zu 1 erreicht werden. Aus einem Prospekt will ja der Käufer unmittelbar eine Verlustleistung ermitteln können (wozu er bei tieferen Temperaturen den $\text{tg } \delta$ braucht). Man müßte also je nach Temperatur, δ und $\text{tg } \delta$ anführen. Dadurch würde jedoch das erwünschte einheitliche Bild einer solchen Übersicht stark beeinträchtigt.

M. Kornetzki (Karlsruhe). Ich möchte an die erste Bemerkung von Herrn Casimir anknüpfen. Wegen der Ursachen der Verluste ist hier weniger an die auf gyromagnetischen Effekten beruhenden gedacht, sondern in erster Linie an die bei tiefen Frequenzen, bei denen der Gyromagnetismus keine Rolle mehr spielt. Zu der Frage: Wandverschiebungen oder Drehprozeß kann man folgendes sagen: man kann die vorgetragene Theorie in zweierlei Weise auffassen, einmal als direkte Beschreibung für den Fall, daß Wandverschiebungen vorliegen. Für den Fall, daß Drehprozesse vorliegen, kann man sie formal akzeptieren und hinterher den passenden Mechanismus dazu suchen. Vielleicht ist es auch möglich, eine Art Diffusionsprozeß zu finden. Dann ist zum mindesten die formale Theorie für diese Überlegung schon fertig.

F. H. Müller (Marburg). Darf ich nochmals auf den Begriff $\text{tg } \delta$ zurückkommen. Ich glaube, daß diese Größe aus einem rein experimentellen Grund gewählt wurde. Beim Arbeiten mit einer Meßbrücke — und diese Meßmethodik ist ja die erste, die technisch entwickelt wurde — läßt sich der $\text{tg } \delta$ besonders leicht exakt messen. Er ergibt sich z. B. leichter als die Dielektrizitätskonstante, bei der die Geometrie des Meßkondensators eingeht. Wenn man insbesondere die Temperatur variiert, so ändert sich durch die thermische Ausdehnung die Leerkapazität des Kondensators. Für $\text{tg } \delta$ als das Verhältnis von Wirk- zu Blindstrom aber fällt jede derartige Kapazitätsänderung heraus.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Damit bin ich ganz einig, aber gerade im Gebiet der Zentimeterwellen gibt es auch Fälle, wo man regelrecht das ϵ'' oder μ'' mißt, z. B. indem man die Änderung des Gütefaktors eines Hohlraumresonators oder einer Koaxialleitung bestimmt. Es kommt also ganz auf die Meßanordnung an, in welcher Form man die Daten zunächst bekommt. Will man aber den physikalischen Vorgang analysieren, so sollte man nicht mit $\text{tg } \delta$ -Kurven arbeiten, sondern die Größen ϵ' , ϵ'' bzw. μ' , μ'' studieren.

F. H. Müller (Marburg). Ich stimme mit Ihnen vollkommen überein, ich wollte nur damit sagen, daß offenbar die Bezeichnung $\text{tg } \delta$ historisch zu erklären ist.

M. Magat (Paris). Ich möchte zu Herrn Müllers Ausführungen über die Darstellung der dielektrischen

Dispersion durch Cole-Bogen folgendes hinzufügen: Zwei Fälle sind zu unterscheiden:

1. Viele Körper besitzen zwei (oder mehrere) Dispersionsbereiche, wobei einer derselben bedeutender ist als die anderen, aber alle sind durch Cole-Bogen darstellbar. Unter bestimmten Bedingungen ist die Gesamtkurve in Teilbogen zerlegbar*).

2. Es gibt aber auch Substanzen, bei denen eine solche Zerlegung in Kreisbogen nicht möglich ist — die Gesamtkurve ist ein Kreisbogen auf der Niederfrequenzseite und eine Gerade auf der Hochfrequenzseite. Diese Sachlage wurde bisher in Gläsern oder glasbildenden Flüssigkeiten in der Nähe des Erstarrungspunktes gefunden. Solche Kurven wurden z. B. von Cole und Mitarbeitern beim Glycerin (Abb. 5) und Äthylenglykol und in unserem Laboratorium von L. Reinisch im Isoamylalkohol gefunden.

Es ist z. Zt. nicht möglich zu sagen, ob es sich wirklich um Gerade handelt, oder ob man es mit einer Überlagerung von sehr vielen (unendlich vielen?) Kreisbogen zu tun hat.

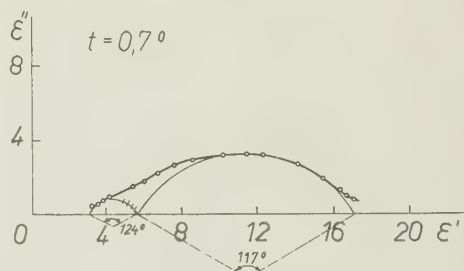


Abb. 4. Cole-Plot für Perbunan, 2 rein' (nach R. Dalbert, Diss. Paris 1951)

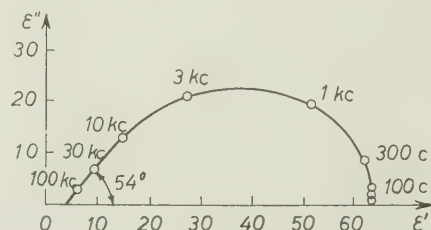


Abb. 5. Cole-Plot für Glycerin (nach D.W. Davidson u. R. H. Cole, J. Chem. Phys. 18, 1417, 1950)

F. H. Müller (Marburg). In seiner Arbeit schreibt Cole, und er zeigt auch Beispiele dafür, daß bei Auftragung von ϵ' gegen ϵ'' häufig Kreisbogen entstehen. Liegt der Mittelpunkt auf der reellen Achse, so ist der Schluß auf eine einzelne Relaxationszeit sicher. In den Fällen, in denen ein Kreisbogen gehörig zu einem Kreis mit dem Mittelpunkt unterhalb der Achse als Näherung erfüllt ist, liegt eine Verschmierung um einen bestimmten Mittelwert vor. Eine solche Form des Cole-Diagramms aber präjudiziert eine ganz bestimmte Verteilungsfunktion, die anders ist als z. B. die von K. W. Wagner angegebene Wahrscheinlichkeitsverteilung oder die Verteilung, mit der Fuoss und Kirkwood rechnen (vgl. Abb. 14 aus meinem Referat). Im allgemeinen wird man jedoch keinen Kreisbogen erwarten können und nicht einmal einen symmetrischen Verlauf. Prinzipiell müßten Analysenverfahren angegeben werden können, die aus dem Cole-Diagramm die tatsächliche Verteilung zu ermitteln gestatten. Diese Verfahren werden aber auch nicht einfacher sein als die z. B. von Gross in seinem Referat angegebenen.

*) Powles, Proc. Phys. Soc., B, 64, 81 (1951) und J. Chem. Phys. 21, 633, 1953; R. Dalbert, J. Chem. Phys. 50, 329 (1953).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Zur Verwendung von Modellen für das plastisch-elastische Verhalten

Von Ernst Jenckel

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1953)

Das Verhalten vieler Stoffe bei mechanischer Beanspruchung ist überaus kompliziert. Es entspricht insbesondere weder dem nur elastisch verformbaren Stahl, noch einem rein viskos fließenden Öl. Vielmehr ist das wirkliche Verhalten der Stoffe in vieler Hinsicht durch eine Art Mittelstellung zwischen den beiden eben genannten Extremen gekennzeichnet.

Da die rein elastische Verformung nur von der Kraft, die viskose Verformung aber außerdem von der Zeit abhängt, muß die kombinierte Formel offenbar die drei Variablen Kraft k , Auslenkung x und Zeit t , bzw., wenn wir die Kräfte auf die Fläche q beziehen und die Auslenkung auf den räumlichen Abstand l_0 der wirkenden Kräfte, die drei Variablen Spannung $s = \frac{k}{q}$, Ver-

formung $\gamma = \frac{x}{l_0}$ und Zeit t enthalten. Als Parameter enthalten diese Formeln die Materialkonstanten, nämlich eine oder mehrere Direktionskräfte D , bzw. Schubmoduli $G = \frac{D \cdot l_0}{q}$ und eine oder mehrere Relaxationszeiten τ oder Viskositäten $D\tau$. Es ist nun verhältnismäßig schwer, ohne umfangreiche Rechnung zu überblicken, in welcher Weise sich eine Änderung der Variablen (Änderung der Versuchsbedingung) oder der Materialkonstanten (Wahl einer anderen Temperatur oder eines anderen Stoffes) auf das mechanische Verhalten auswirkt. Umgekehrt ist es schwierig, aus experimentellen Beobachtungen auf den Aufbau der diese Versuche beschreibenden Formel zu schließen. Es zeigt sich, daß gewisse Modelle des mechanischen Verhaltens, die im folgenden erörtert werden sollen, für eine qualitative Beurteilung viel anschaulicher und handlicher sind. Auch die quantitative Berechnung wird besser vor Irrtümern bewahrt, wenn eine Modellvorstellung der Anschauung zu Hilfe kommt. Die Modelle liefern daher, wie ich gleich bemerken will, eigentlich nichts Neues; sie sind aber außerordentlich praktisch. Mechanische Modelle sind zuerst von Voigt und Thomson verwandt worden; an ihrer

Stelle können völlig gleichwertig elektrische Modelle benutzt werden.

A. Die einfachen Modelle

a) Die Modellelemente

Als Modellelement des elastischen Verhaltens verwenden wir eine Feder. Ihre Auslenkung gehorche nach Hooke der Beziehung

$$k_F = D \cdot x_F \quad [1]$$

(k = Kraft, D = Direktionskraft, x = Auslenkung)

Als Modellelement des viskosen Verhaltens verwenden wir einen Kolben, der in einem Zylinder mit Reibung gleiten möge. Die Auslenkungsgeschwindigkeit sei durch den Newtonschen Ansatz gegeben:

$$k_K = D \cdot \tau \cdot \dot{x}_K \quad [2]$$

Diese Annahmen sind für kleine Kräfte auf alle Fälle gerechtfertigt.

Die genannten Elemente können nun in ganz wahlloser Weise zusammengesetzt werden, um ein Modell des realen Stoffes zu geben. In einer systematischen Betrachtung kann man jedoch zwei Typen der Zusammensetzung der Modellelemente unterscheiden, nämlich erstens diejenigen nach Maxwell und zweitens diejenigen nach Voigt.

b) Das einfache Maxwellsche Modell

In dem einfachen Modell nach Maxwell werden Feder und Kolben hintereinander geschaltet wie in Abb. 1a*). Für dieses Modell sind folgende Bedingungen kenn-

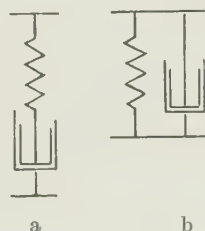


Abb. 1. a) Einfaches Maxwellsches Modell
b) Einfaches Voigtsches Modell

*) Das Modell ist nicht von Maxwell angegeben worden, entspricht aber der zugehörigen von ihm angegebenen Gleichung.

zeichnend: Die in der Feder wirkende Kraft k_F ist gleich der im Kolben entwickelten Kraft k_K und gleich der Gesamtkraft k ;

$$k = k_F = k_K. \quad [3]$$

Die Auslenkung von Feder x_F und Kolben x_K addieren sich zu einer Gesamtauslenkung x

$$x = x_F + x_K \quad [4]$$

Die allgemeine Gleichung des Maxwell'schen Modells erhalten wir leicht, indem wir [1] und [2] einander gleichsetzen, woraus sofort folgt

$$x_F = \tau \cdot \dot{x}_K. \quad [5]$$

Die Auslenkung der Feder ist proportional der Auslenkungsgeschwindigkeit im Kolben. Um zu den der Messung zugänglichen Größen x und k zu gelangen, eliminieren wir x_K nach Gl. [4] und führen schließlich Gl. [1] in differenzierter Form ein. Es ergibt sich dann die zuerst von Maxwell angegebene Gleichung

$$\dot{k} = D \cdot \dot{x} - \frac{k}{\tau}. \quad [6]$$

Führt man in Gl. [6] mit $\frac{k}{q} = s$ die Spannung, mit $\frac{D \cdot l_o}{q} = G$ den Schubmodul und mit $\frac{x}{l_o} = \frac{l}{l_o} = \gamma$ die Verformung ein (q = Querschnitt, l_o = ursprüngliche Länge), so erhält man

$$\dot{s} = G \cdot \dot{\gamma} - \frac{s}{\tau} \quad [6a]$$

Wir ziehen es vor, im folgenden mit Gl. [6] zu arbeiten.

Dem Gedankengang bei Maxwell (1) liegt bekanntlich die Vorstellung zugrunde, daß jede Verformung des Materials (Auslenkung) zunächst elastischer Art sei, die sich im Laufe der Zeit schneller oder langsamer in eine viskose Verformung umwandelt. Dementsprechend gibt Gl. [6] an, daß eine Zunahme der Kraft in einem Zeitintervall begleitet wird von einer entsprechenden Zunahme der Auslenkung (elastischer Anteil) und von einer Abnahme der Kraft infolge einer Umwandlung in eine viskose Verformung (viskoser Anteil).

Für das Verhalten des Modells in einigen Grenzfällen der experimentellen Beobachtung ergeben sich dann folgende Formeln (ausgezogene Kurven der Abb. 2, Einzelheiten im mathematischen Anhang):

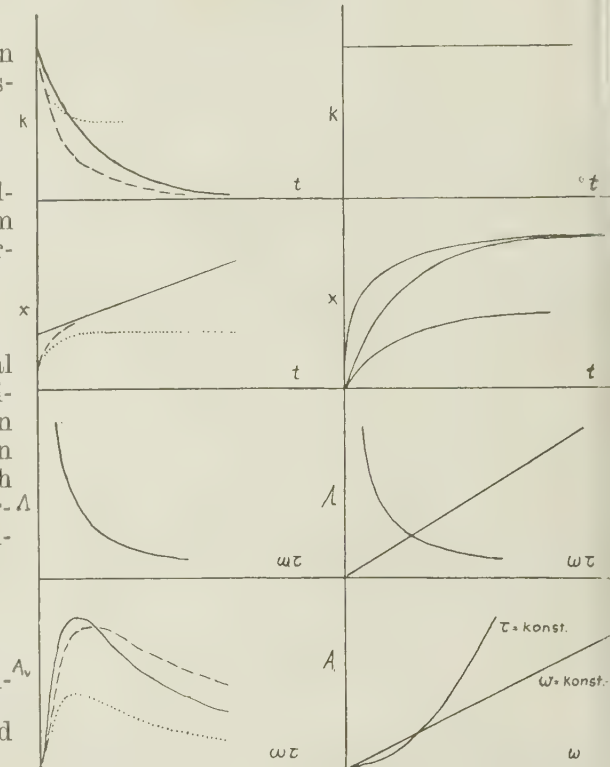


Abb. 2. Vergleich des Maxwell'schen Modells mit dem Voigt'schen Modell für verschiedene Versuche.

Links Maxwell'sches Modell

Rechts Voigt'sches Modell

Ausgezogene Kurven = einfaches Modell

Gestrichelte Kurve = doppeltes Modell

Punktierte Kurve = $1\frac{1}{2}$ faches Modell

Reihenfolge der Versuche von oben nach unten

1. Spannungsrelaxation (Entspannungskurve)

2. Kriechkurve (Verformungskurve)

3. Dämpfung freier Schwingungen

4. Verlustarbeit erzwungener Schwingungen

α) Entspannungsversuch

(Spannungsrelaxation, konstante Verformung) $x = x_o = \text{konst.}, \dot{x} = 0$

$$k = D \cdot x_o \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad [7]$$

β) Verformungsversuch

(Kriechkurve, konstante Spannung) $k = k_o = \text{konst.}, \dot{k} = 0$

$$x = \frac{k_o}{D\tau} t + \frac{k_o}{D} \quad [8]$$

γ) Freie Schwingungen

$$\omega = \frac{1}{2\tau} \sqrt{\frac{4D\tau^2}{m} - 1} \tag{9}$$

$$A = \frac{\pi}{\omega \tau} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4D\tau^2}{m} - 1}} \tag{10}$$

(ω = Kreisfrequenz, A = log. Dekrement der Dämpfung, m = träge Masse).

δ) Erzwungene Schwingungen*)

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\omega \tau} \tag{11}$$

$$A_v = D x_o^2 \pi \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{12}$$

(α = mechanischer Verlustwinkel,

A_v = Verlustarbeit in einer Periode.)

c) Das Modell nach Voigt

Im Voigtschen Modell werden die Modellelemente nebeneinander geschaltet, wie es Abb. 1 b zeigt. Kennzeichnend für dieses Modell ist es, daß sich die Gesamtkraft aus den Teilkräften der Elemente zusammensetzt, während die Auslenkung in beiden Elementen die gleiche und gleich der Gesamtauslenkung ist. Es gilt also

$$k = k_F + k_K \tag{13}$$

$$x = x_F = x_K \tag{14}$$

Eine allgemeine Gleichung für dieses Modell erhält man sogleich Gl. [14] entsprechend, wenn man die Auslenkungen der Feder und des Kolbens einander gleichsetzt:

$$\dot{k}_F = \frac{1}{\tau} k_K \tag{15}$$

Die Änderung der Federkraft mit der Zeit ist proportional der Kraft im Kolben. Um zu den meßbaren Größen k und x zu gelangen, addiert man die Teilkräfte Gl. [1] und [2] entsprechend Gl. (13) und erhält

$$\dot{x} = \frac{k}{D\tau} - \frac{x}{\tau} \tag{16}$$

Führt man wie in Gl. [6a] Spannung s, Schubmodul G und Verformung γ ein, so erhält man

$$\dot{\gamma} = \frac{s}{G \cdot \tau} - \frac{\gamma}{\tau} \tag{16a}$$

Die oben angeführten Versuche führen zu folgenden Formeln (ausgezogene Kurven in Abb. 2).

*) Die träge Masse ist aus rechnerischen Gründen vernachlässigt; die angegebenen Formeln können daher nur für langsame Schwingungen gelten.

α) Entspannungsversuch

$$(x = x_o = \text{konst.}, \dot{x} = 0)$$

$$k = D \cdot x_o \tag{17}$$

β) Verformungsversuch

$$(k = k_o = \text{konst.}, \dot{k} = 0)$$

$$x = \frac{k_o}{D} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \tag{18}$$

γ) Freie Schwingungen

$$\omega = \frac{D\tau}{2m} \sqrt{\frac{4m}{D\tau^2} - 1} \tag{19}$$

$$A = \frac{\pi D\tau}{m\omega} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4m}{D\tau^2} - 1}} \tag{20}$$

δ) Erzwungene Schwingungen**)

$$A_v = D\pi x_o^2 \omega \tau \tag{21}$$

B. Doppelte und höhere Modelle

Wie schon erwähnt, geben weder das einfache Maxwellsche Modell noch das einfache Voigtsche Modell die Beobachtungen quantitativ richtig wieder. Man hat daher die Modelle erweitert, und zwar durch Parallelschalten mehrerer einzelner Maxwell-Modelle und durch Hintereinanderschalten mehrerer einfacher Voigtscher Modelle. In Abb. 3 ist das für eine Zu-

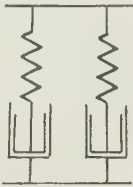


Abb. 3. a) Doppeltes Maxwellsches Modell



Abb. 3 b) Doppeltes Voigtsches Modell

**) Für langsame Schwingungen.

sammensetzung aus zwei Einzelmodellen gezeigt*) .

Offenbar gilt für die mehrfachen Maxwell'schen Modelle immer die Beziehung

$$\text{Maxwell: } k_i = k_{iF} = k_{iK}; k = \Sigma k_i \quad [22]$$

$$x_i = x_{iF} + x_{iK}; x = x_i, \quad [23]$$

wobei mit dem Index auf die einzelnen Modelle hingewiesen wird. Entsprechend gilt für die mehrfachen Voigtschen Modelle

$$\text{Voigt: } k_i = k_{iF} + k_{iK}; k = k_i \quad [24]$$

$$x_i = x_{iF} = x_{iK}; x = \Sigma x_i \quad [25]$$

a) Das doppelte Maxwell'sche Modell

Wie wollen noch im einzelnen die doppelten Modelle betrachten, zunächst das doppelte Maxwell'sche Modell. Um ein Gl. [6] entsprechendes Gleichungssystem zu erhalten, beachte man

$$k_1 = k_{1K} = D_1 \tau_1 \dot{x}_{1K} = D_1 \tau_1 (\dot{x} - \dot{x}_{1F}) \quad [26]$$

oder mit

$$\dot{x}_{1F} = \frac{\dot{k}_{1F}}{D_1} \quad [1]$$

$$\dot{x} - \frac{\dot{k}_1}{D_1} - \frac{k_1}{D_1 \tau_1} = 0$$

und entsprechend [27]

$$\dot{x} - \frac{\dot{k}_2}{D_2} - \frac{k_2}{D_2 \tau_2} = 0$$

mit der Nebenbedingung Gl. [22] und [23].

Die für die folgenden Versuchsbedingungen: Entspannungs-, Verformungsversuch, freie Schwingung u. erzwungene Schwingung berechneten Beziehungen sind im mathematischen Anhang angegeben. Sie enthalten die Materialkonstanten D_1, D_2, τ_1, τ_2 .

In Abb. 2 geben die gestrichelten Kurven die charakteristischen Unterschiede gegenüber dem einfachen Modell wieder.

Schließlich sei noch der spezielle Fall hervorgehoben, daß die Beweglichkeit des Kolbens Nr. 2 außerordentlich klein, die zugehörige Relaxationszeit $\tau_2 = \infty$ sei. Man erhält dann die in Abb. 2 punktiert gezeichneten Kurven. (Thomson'sches Modell, „eineinhalbfacher“ Maxwell).

b) Das doppelte Voigtsche Modell

Für das Voigtsche doppelte Modell erhält man die folgenden allgemeinen Beziehungen:

*) (Die Nebeneinanderschaltung bei Maxwell und die Hintereinanderschaltung bei Voigt ist notwendig, weil bei anderer Schaltung der Charakter der Kurven des entstehenden Modells nicht geändert wird, sondern nur die Zahlenwerte der charakterisierenden Konstanten D und τ .)

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \frac{k}{D_1 \tau_1} - \frac{x_1}{\tau_1} \\ \dot{x}_2 &= \frac{k}{D_2 \tau_2} - \frac{x_2}{\tau_2} \end{aligned} \quad [28]$$

mit der Nebenbedingung Gl. [24] und [25].

Die für die hier betrachteten Versuche gültigen Formeln sind ebenfalls im Anhang aufgeführt und als Kurven in Abb. 2 eingetragen. — Zum Entspannungsversuch mag noch das folgende bemerkt sein: Da in allen Voigtschen Modellen die Auslenkung grundsätzlich nicht momentan erzielt werden kann, ist für das Abklingen der Spannung in diesem Versuch die Vorgeschiebung verantwortlich, d. h. man muß die Werte x_0 und x_{10} gesondert, beispielsweise aus einem Verformungsversuch über die Zeit t^* berechnen und in Gl. 67 einsetzen.

Aus diesen Formeln ergeben sich die Kurven für das anderthalbfache Voigtsche Modell, indem man wieder $\tau_2 = \infty$ setzt. Die so erhaltenen Kurven sind mit ihrer charakteristischen Abweichung in Abb. 2 punktiert eingetragen.

c) Höhere Modelle

α) Reine Maxwell- und reine Voigt-Modelle

Die Berechnung der höheren Modelle, insbesondere solche aus sehr vielen Einzelmodellen, wird teilweise sehr schwierig. Einfach zu ermitteln über den ganzen Kurvenverlauf sind nur beim Maxwell'schen Modell der Entspannungsversuch

$$k = \Sigma k_{i0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad [30]$$

und die Verlustarbeit bei erzwungenen Schwingungen

$$A_v = x_0^2 \cdot \pi \cdot \Sigma D_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad [31]$$

und beim Voigtschen Modell der Verformungsversuch

$$x = k_0 \cdot \Sigma \frac{1}{D_i} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad [32]$$

Diese Versuche sind additiv in den Einzelmodellen.

Alle anderen Versuche lassen sich mit den höheren Modellen nur schwer berechnen (2) .

An dieser Stelle sei noch auf einen besonderen Typ der höheren Modelle hingewiesen, bei dem man von Körpern mit verschmierten Relaxationszeiten oder mit einem Spektrum der Relaxationszeiten spricht. Hierbei werden nicht Einzelmodelle mit be-

liebigen D - und τ -Werten aneinandergefügt, sondern zwischen den D - und τ -Werten besteht ein bestimmter gesetzmäßiger Zusammenhang. Nach Wiechert (3) ist dieser Zusammenhang derart, daß die mittleren Relaxationszeiten mit einem großen D -Wert, die großen und kleinen Relaxationszeiten mit einem viel kleineren D -Wert verknüpft sind, so daß mit anderen Worten die Relaxationszeiten (oder vielmehr ihre Logarithmen) um einen gewissen Schwerpunkt schwanken. Nach Kuhn (4, 5) ist das nicht der Fall, so daß die Relaxationszeiten über sehr weite Bereiche gleichmäßig verteilt sind. — Auch andere Verteilungsgesetze sind denkbar.

β) Kombinierte Modelle

An dieser Stelle taucht die Frage nach höheren Modellen auf, die aus Maxwell'schen und Voigt'schen Einzelmodellen konstruiert sind. Solche Modelle sind jedoch entbehrlich. Kuhn (6) hat streng nachgewiesen, daß ein Modell aus vielen einzelnen Maxwell'schen und Voigt'schen Modellen jedenfalls einem Modell aus vielen Maxwell'schen Körpern gleichwertig ist. Unter den kombinierten Modellen mag besonders auf das öfter verwandte Modell nach Abb. 4 hingewiesen sein, das kein rein Voigt'sches Modell darstellt, weil es mit dem obersten und untersten Glied ein Maxwell'sches Element enthält. Es ist gleichwertig einem doppelten Maxwell'schen Modell. Obwohl die kombinierten Modelle in ihrem plastisch-elastischen Verhalten von den rein Maxwell'schen Modellen nicht unterschieden werden können, scheint es mir dann doch sinnvoller, nur mit den rein Maxwell'schen oder den rein Voigt'schen Modellen zu arbeiten.



Abb. 4. Kombiniertes Modell, gleichwertig einem doppelten Maxwell'schen oder Voigt'schen Modell

C. Über Beobachtungen, die die Modelle grundsätzlich nicht wiedergeben

Bekanntlich ist die elastische Verformung eines Materials bei hinreichend großer Verformung meist nicht mehr der angelegten Kraft proportional, d. h. also, der Modul ändert sich mit der angelegten Spannung. Dem entspricht, daß auch die Verformungsgeschwindigkeit bei größeren Kräften nicht proportional der Kraft ansteigt (Strukturviskosität, Fließgrenze, Verfestigung); d. h., die Viskosität ist nicht von der Spannung unabhängig. Beide Effekte sind schon in den Gl. [1] und [2] für die Modellelemente nicht enthalten und können daher auch in den Modellen selbst niemals auftreten. Man kann diesem Umstand Rechnung tragen, indem man nichtlineare Beziehungen an Stelle der Gl. [1] und [2] einführt. Damit wird jedoch ein neues und, wie mir scheint, recht unübersichtliches Element in die Modelle hineingebracht und deren Hauptvorteil, die leichte Übersichtlichkeit, wieder aufgehoben. Am ersten erscheint es mir noch vernünftig, ein Modell nach Abb. 5 anzunehmen, welches zum Ausdruck bringt, daß erst von einer gewissen Verformung an ein weiterer Mechanismus wirksam wird. (Auftreten des Nervs gedehntem vulkanisierten Kautschuk.) Das Modell nach Abb. 5 dürfte auch dem molekularen Geschehen einigermaßen gerecht werden, indem ein molekulares Netzwerk nur bei kleinerer Verformung dem Hookeschen Gesetz folgt, bei großen Kräften aber bald an eine obere Grenze der Verformung gelangt, wenn es nämlich vollständig ausgereckt ist.

D. Elektrische Ersatzschaltungen

An Stelle der mechanischen Modelle können auch elektrische Modelle verwandt werden. An Stelle des Modellelements einer Feder mit $k = D \cdot x$, bzw. $s = G \cdot \gamma$ tritt eine Kapazität mit der Gleichung $U = Q/C$. (U = elektrische Spannung, Q = Elektrizitätsmenge, C = Kapazität). An die Stelle



Abb. 5. Modell für nicht spannungsproportionale Verformung

des mechanischen Modellelementes eines Kolbens mit $k = D \cdot \tau \cdot \dot{x}$, bzw. $s = G \cdot \tau \cdot \dot{\gamma}$ tritt ein Ohmscher Widerstand mit der Gleichung $U = R \cdot \dot{Q}$. (R = Ohmscher Widerstand). Durch Vergleich findet man sofort: es entsprechen sich die folgenden Größen:

$$\begin{aligned} s &= U \\ G &= \frac{1}{C} \\ \gamma &= Q \\ \tau &= C \cdot R \end{aligned} \quad [33]$$

Der Zusammenbau der Elemente kann wieder neben- und hintereinander erfolgen. Der Umstand jedoch, daß an einem Verzweigungspunkt sich die mechanischen Kräfte addieren, die elektrischen Spannungen jedoch gleich bleiben, bewirkt, daß gerade dem mechanischen Modell mit Hintereinanderschaltung (Maxwellsches Modell) ein elektrisches Modell mit Nebeneinanderschaltung entspricht und ebenso dem mechanischen Modell mit Nebeneinanderschaltung (Voigtsches Modell) ein elektrisches Modell mit Hintereinanderschaltung. Setzt man in die Maxwellsche Gleichung [6a] und die Voigtsche Gleichung [20a] die entsprechenden elektrischen Größen ein, so erhält man

$$\text{Maxwell: } \dot{u} = \frac{1}{C} \dot{Q} - \frac{u}{C \cdot R} \quad [34]$$

$$\text{Voigt: } \dot{Q} = \frac{u}{R} - \frac{Q}{C \cdot R} \quad [35]$$

Diese Gleichungen geben in der Tat das elektrische Verhalten der Modelle wieder. Die mechanischen und elektrischen Modelle sind einander also völlig gleichwertig; wir ziehen aus Gründen der besseren Anschaulichkeit die mechanischen Modelle vor.

E. Das praktische Arbeiten mit den Modellen

a) Die einfachen Modelle

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven der einfachen Modelle erlauben es vorzüglich, sich in das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Modelle hineinzuversetzen. Zunächst läßt die Modellbetrachtung sofort erkennen, daß man im Maxwellschen Modell eine momentane, wenn auch rein elastische Auslenkung erzielen kann. Im Voigtschen Modell ist das nicht möglich. Weiter kann man die Spannungsrelaxation nach den Maxwellschen Modellen leicht verstehen: Zur Zeit $t = 0$ wird die Feder mit einer Kraft

$k = k_0$ beansprucht, im Laufe der Zeit gerät der Kolben ins Fließen, weswegen die Spannung der Feder abnimmt, und zwar zunächst rasch, später immer langsamer. Dagegen kann beim Voigtschen Modell die Spannung offenbar nicht abnehmen, wenn einmal die volle Auslenkung erfolgt ist.

Ebenso erkennt man leicht, daß im Verformungsversuch nach dem Maxwellschen Modell sich der Kolben mit einer gewissen konstanten Geschwindigkeit, die der angelegten Kraft und damit der Auslenkung der Feder entspricht, bewegen muß. Im Voigtschen Modell dagegen kann die Auslenkung nur so weit gehen, bis die gesamte von außen wirkende Kraft von der Feder aufgenommen ist.

Bei den freien Schwingungen wird im Maxwellschen Modell die Dämpfung verständlicherweise umso größer, je mehr Zeit zur Verfügung steht (je kleiner die Frequenz ist), oder je lockerer der Kolben sitzt (je kleiner die Relaxationszeit ist); bei sehr kleinen Werten von $\omega \cdot \tau$ wird die Dämpfung unendlich, d. h., es tritt keine Schwingung mehr auf. Beim Voigtschen Modell nimmt bei konstanter Frequenz die Dämpfung mit wachsender Relaxationszeit zu, denn der Kolben wird unbeweglicher. Bei konstanter Relaxationszeit dagegen nimmt die Dämpfung mit wachsender Frequenz (oder mit wachsender träger Masse) ab, was allerdings anschaulich wenig einleuchtet.

Schließlich ist bei erzwungenen Schwingungen der Verlauf der Verlustarbeit aus den Modellen unmittelbar verständlich. Im Maxwellschen Modell braucht bei sehr beweglichen Kolben (kleine Relaxationszeit) keine Arbeit aufgewandt zu werden, um den Kolben zu verschieben. Bei sehr festem Kolben (große Relaxationszeit) wird ebenfalls keine Arbeit verbraucht, weil der Kolben nicht verschoben wird. Erst bei einer mittleren Beweglichkeit des Kolbens, die mit der Schwingungsdauer korrespondiert ($\omega \cdot t = 1$), wird der Kolben unter Arbeitsaufwand verschoben. Das Entsprechende gilt für die Variation der Frequenz. Bei kleinen Frequenzen werden keine wesentlichen Kräfte benötigt, um die Verschiebung des Kolbens zu bewirken, bei hohen Frequenzen hat der Kolben keine Zeit, sich zu bewegen, und erst bei einer mittleren Frequenz wird wiederum der Kolben unter maximalem Arbeitsaufwand verschoben.

Im Voigtschen Modell nimmt dagegen sowohl mit steigendem τ wie mit steigendem ω die Verlustarbeit zu, weil der Kolben unbeweglicher wird, bzw. weil er schneller bewegt wird.

b) Auswertung experimenteller Ergebnisse

α) Bei konstanter Temperatur

Hierbei kann es sich zunächst einmal darum handeln, bei konstanter Temperatur, d. h. bei konstanten Materialkonstanten, beobachtete Kurven, etwa die Kurve der Spannungsrelaxation oder die Kriechkurve, mit der aus dem Modell errechneten Kurve zu vergleichen. Wie schon erwähnt, genügen die einfachen Modelle offensichtlich nicht der Beobachtung. Vielmehr muß man höhere Modelle anwenden. Meist läuft dieses Verfahren darauf hinaus, unendlich viele Modelle zusammenzuschalten, welche jedoch mit ihren D -Werten einer gewissen Verteilung in Bezug auf die τ -Werte unterliegen; mit anderen Worten: man sucht die Verteilungsfunktion, die der Beobachtung gerecht wird. Auf die Berechnung im einzelnen kann hier nur hingewiesen werden (5, 6a). Immerhin sieht man schon an der experimentellen Entspannungskurve, daß im Modell kurze Relaxationszeiten vorhanden sein müssen, die den anfänglich steilen Abfall der Spannung bewirken, und daneben auch lange Relaxationszeiten, welche den nur sehr langsamen Abfall nach langen Zeiten hervorrufen.

Ein Spektrum von Relaxationszeiten wird, wie es scheint, auch die Beobachtung aufklären können, daß die Dämpfung freier Schwingungen und vermutlich auch die Verlustarbeit sich bei konstanter Temperatur, aber veränderter Frequenz, nicht so ändert wie es die Formel für das einfache oder ein Modell, das aus einigen wenigen Einzelmodellen zusammengesetzt ist, verlangen (7). Man beobachtet nämlich, daß die Dämpfung sich mit der Frequenz nur sehr wenig und in erster Näherung überhaupt nicht ändert (8). Das bleibt natürlich ganz unverständlich, wenn man ein Einzelmodell betrachtet. Bei einem System aus zahlreichen Einzelkörpern wird sich jedoch die Schwingung die Mechanismen mit solchen Relaxationszeiten, die der Schwingungsdauer entsprechen, gewissermaßen herausgreifen und durch diese Mechanismen gedämpft werden. Mechanismen mit kleinerem τ -Wert als der Schwingungsdauer werden zur Dämpfung ebenso wenig

beitragen wie solche mit wesentlich größerem τ -Wert. Verändert man jetzt die Frequenz, so findet man, wenigstens in gewissen Bereichen, immer einige Mechanismen, die eine Dämpfung bewirken.

β) Bei variabler Temperatur

Eine unmittelbare Anwendung können die Modelle finden, wenn es sich darum handelt, experimentelle Kurven, die bei verschiedenen Temperaturen, d. h. mit verschiedenen Materialkonstanten erhalten wurden, miteinander zu vergleichen. Hierzu sei eine Vorbemerkung gestattet.

Offensichtlich nimmt mit steigender Temperatur die innere Beweglichkeit des Materials stark zu, d. h. die Relaxationszeiten nehmen stark ab. Es hat sich gezeigt, daß sie exponentiell zunimmt, also in derselben Weise wie auch andere Geschwindigkeitskonstanten, z. B. die Diffusionskonstante oder die Konstante der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Von der Direktionskraft (oder dem Elastizitätsmodul) weiß man, daß er mit seinem statistischen Anteil nur wenig, nämlich proportional mit der absoluten Temperatur zunimmt. Vom energetischen Anteil könnte man von vornherein annehmen, daß er höchstens ein wenig mit steigender Temperatur wegen der thermischen Ausdehnung abnimmt. Auch die bekannte Beobachtung, daß die Spannung des Kautschuks bei festgehaltener Verformung linear — nicht proportional — mit der absoluten Temperatur zunimmt, läßt nur den Schluß zu, daß der energetische Anteil jedenfalls nur wenig von der Temperatur abhängt. Die Änderung der Direktionskraft (bzw. des E -Moduls) mit der Temperatur ist also nur gering und in guter Näherung zu vernachlässigen*) (9).

Durch Messung bei verschiedenen Temperaturen hat man daher immer Substanzen mit ganz verschiedenen τ -Werten vor sich, während die D -Werte konstant bleiben.

*) Diese Feststellung widerspricht nicht dem Befund, daß der Elastizitätsmodul, in üblicher Weise einige Sekunden nach der Verformung gemessen, bei gewissen Temperaturen, jedenfalls in der Nähe der Einfriertemperatur, einen deutlichen Abfall mit steigender Temperatur zeigt. Dieser Abfall, der sowohl in statischen als auch in Schwingungsmessungen beobachtet wird, ist lediglich als Relaxationseffekt zu verstehen, d. h. bei hohen Temperaturen ist in wenigen Sekunden bereits die Spannung im wesentlichen abgeklungen, bei tiefen Temperaturen dagegen nicht.

Wir wollen nun die einzelnen Versuche diskutieren. Dabei wird sich jedoch ergeben, daß im allgemeinen die Maxwell'schen Modelle das plastisch-elastische Verhalten in umfassender Weise wiedergeben als die Voigt'schen Modelle.

Es seien etwa Entspannungskurven nach dem Schema der Abb. 6 beobachtet. Der

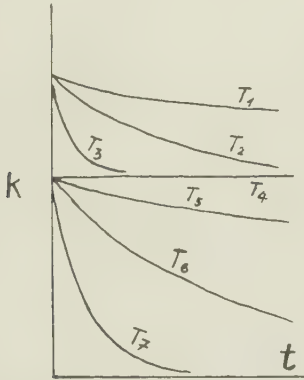


Abb. 6. Spannungsrelaxation eines doppelten Maxwell'schen Modells für verschiedene Temperaturen. Die Direktionskraft ist als konstant angenommen, die Relaxationszeiten nehmen mit der Temperatur ab

Typus dieser Kurven kann offenbar durch ein Maxwell'sches Modell mit zwei Mechanismen wiedergegeben werden, in welchem τ_1 zwischen T_1 und T_3 merkliche, d. h. nicht zu große und nicht zu kleine Werte annimmt, und das Gleiche gilt für τ_2 zwischen T_5 und T_7 . Mit einem doppelten (oder auch einem höheren Voigt'schen Modell) lassen sich die Beobachtungen nur bei tiefen Temperaturen erklären, besonders dann, wenn nicht eine so ausgeprägte Scheidung in zwei Mechanismen beobachtet wird. Andererseits ist es bei allen Voigt'schen Modellen ganz unerklärlich, wie die Spannung bei genügend hoher Temperatur bis auf 0 abklingen kann.

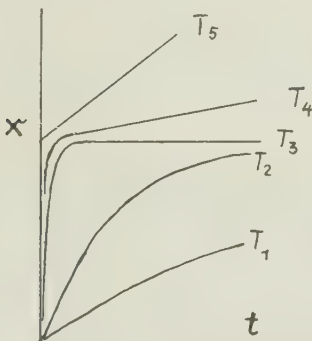


Abb. 7. Kriechkurven eines doppelten Maxwell'schen Modells für verschiedene Temperaturen

Entsprechend weisen Verformungskurven vom Typ der Abb. 7 ebenfalls auf ein doppeltes Maxwell'sches Modell hin, in dem τ_1 merkliche Werte zwischen T_1 und T_3 und τ_2 solche zwischen T_4 und T_5 annimmt. Eine Kurvenform wie diejenige bei T_3 würde auch mit einem einfachen Voigt'schen Modell zu erklären sein. Ein kontinuierliches Ansteigen wie bei T_5 ist jedoch weder mit einem einfachen noch mit einem höheren Voigt'schen Modell wiederzugeben.

Weiter möge ein Verlauf der Dämpfung mit der Temperatur der freien Schwingungen wie in Abb. 8 gefunden sein. Dieser

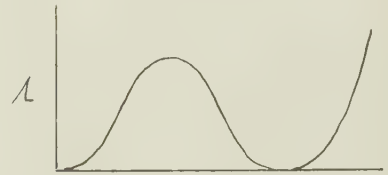


Abb. 8. Dämpfung freier Schwingungen beim doppelten Maxwell'schen Modell. Auf der Abszisse ist die Temperatur aufgetragen. Das entspricht der Abnahme der Relaxationszeiten mit der Temperatur

Kurvenverlauf errechnet sich für ein doppeltes Maxwell'sches Modell. Etwa bis zur Temperatur T_1 sind hier beide Relaxationszeiten unendlich groß, das Material verhält sich rein elastisch ohne innere Dämpfung. Zwischen T_1 und T_2 wird der Wert τ_1 merklich, während τ_2 noch unendlich groß bleibt ($1\frac{1}{2}$ facher Maxwell). Bei der Temperatur des Maximums besteht die Beziehung $\omega \cdot \tau_1 = 1$. Oberhalb der Temperatur T_2 wird τ_1 sehr klein, dagegen wird jetzt τ_2 merklich. Das doppelte Maxwell'sche Modell gibt solche Kurven vorzüglich wieder. Ob das auch mit einem doppelten Voigt'schen Modell möglich ist, wurde noch nicht nachgerechnet. Wenn die Temperaturbereiche merklicher τ -Werte nicht so deutlich voneinander getrennt sind, wie in dem hier besprochenen Beispiel, so überlappen sich die beiden Kurvenhälften mehr oder weniger, es kommt zunächst zur Ausbildung eines Minimums — wenn auch nicht mehr eines O-Wertes — bei T_2 , und schließlich verwischen sich das Minimum bei T_2 und das Maximum zwischen T_1 und T_2 zu einer s-förmigen Kurve. Das Modell arbeitet also, wie verständlich, um so besser, je unterschiedlicher die τ -Werte sind.

Schließlich möge die Verlustarbeit erzwungener Schwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 9 wiederge-

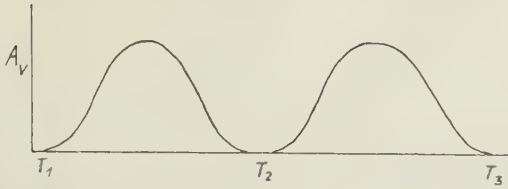


Abb. 9. Verlustarbeit im doppelten Maxwellschen Modell in Abhängigkeit von der Temperatur

geben sein. Sie läßt sich ebenfalls durch ein doppeltes Maxwellsches Modell wiedergeben. Zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 nimmt der Wert τ_1 merkliche Werte an, während τ_2 noch sehr groß ist. Daher treten Verluste nur durch die Bewegung im Mechanismus 1 auf. Zwischen den Temperaturen T_2 und T_3 hat der Wert τ_2 merkliche Werte angenommen. Nur im Mechanismus 2 wird Arbeit verbraucht, während im Mechanismus 1 τ so klein, die Beweglichkeit des Kolbens so groß geworden ist, daß hier keine Arbeit bei der Bewegung verbraucht wird. Der doppelte Voigtsche Mechanismus würde dagegen, ebenso wie der einfache, gerade bei tiefen Temperaturen, großen τ -Werten, hohe Verlustarbeiten bringen. Mit einem Voigtschen Mechanismus, auch bei den höheren Modellen, läßt sich der Kurvenverlauf der Abb. 8 jedoch nicht wiedergeben. Es sollte vielmehr bei tiefen Temperaturen, großen τ -Werten, eine hohe Verlustarbeit und bei hohen Temperaturen, kleinen τ -Werten, eine kleine Verlustarbeit beobachtet werden, ohne ein Maxima dazwischen.

Man erhält also aus der Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen eine Angabe darüber, wieviel Bindungsmechanismen im Material vorliegen, d. h., von welchem Typ (oder welcher Ordnung) das zugrunde zu legende Modell sein muß. Durchgemessene Beispiele sollen in Kürze in einer weiteren Arbeit in dieser Zeitschrift besprochen werden.

Mathematischer Anhang

Das einfache Maxwellsche Modell

Allgemeine Gleichung

$$\dot{k} = D\dot{x} - \frac{k}{\tau} \quad [6]$$

Entspannungsversuch $x = x_0, \dot{x} = 0$

$$\dot{k} = \frac{k}{\tau}; \quad k = k_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad [7]$$

Verformungsversuch $k = k_0, \dot{k} = 0$

$$D\dot{x} = \frac{k}{\tau}; \quad x = \frac{k_0}{D\tau} t + \frac{k_0}{D} \quad [8]$$

Freie Schwingungen (10)

Wir verbinden das Modell mit einer trägen Masse m . Die Summe der vom Modell entwickelten Kraft k und der aus der trägen Masse folgenden Kraft K ist gleich Null:

$$K + k = 0 \quad [36]$$

Hieraus ergibt sich mit Gl. [1]

$$m\ddot{x}_F + D\dot{x}_F = 0 \quad [37]$$

und mit Gl. [4] und [5]

$$\ddot{x}_F + \frac{1}{\tau} \dot{x}_F + \frac{D}{m} x_F = 0 \quad [38]$$

oder differenziert

$$\ddot{\dot{x}}_F + \frac{1}{\tau} \ddot{x}_F + \frac{D}{m} \dot{x}_F = 0 \quad [39]$$

Wandelt man weiter Gl. [38] mit Hilfe von Gl. [5] in eine Gleichung für x_k um, so erhält man

$$\ddot{x}_K + \frac{1}{\tau} \dot{x}_K + \frac{D}{m} x_K = 0 \quad [40]$$

Durch Addition von Gl. [39] und [40] unter Beachtung von Gl. [4] erhält man schließlich eine Beziehung, in der nur noch die Gesamtauslenkung x vorkommt.

$$\ddot{x} + \frac{1}{\tau} \dot{x} + \frac{D}{m} x = 0 \quad [41]$$

Integration mit den Grenzbedingungen

$$t = 0; \quad x = 0$$

$$\dot{x} = \dot{x}_0 \quad [42]$$

$$\ddot{x} = 0$$

liefert zunächst

$$\ddot{x} + \frac{1}{\tau} \dot{x} + \frac{D}{m} x = \frac{1}{\tau} \dot{x}_0 \quad [43]$$

und nach weiterer Integration

$$x = C \cdot e^{-\frac{t}{2\tau}} \cdot \sin(\omega t + \varphi) + \frac{mx_0}{D\tau} \quad [44]$$

Hierin stellen C und φ Konstanten dar, die sich aus den Anfangsbedingungen ergeben. Die Kreisfrequenz ω beträgt

$$\omega = \frac{1}{2\tau} \sqrt{\frac{4D\tau^2}{m} - 1} \quad [9]$$

Sie hängt also wesentlich von D , außerdem auch noch von τ ab. Eine Schwingung tritt auf, wenn $\frac{4D\tau^2}{m} > 1$ ist.

Das logarithmische Dekrement der Dämpfung A erhält man zu

$$A = \frac{\pi}{\tau\omega} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4D\tau^2}{m} - 1}} \quad [10]$$

Erzwungene Schwingungen (11)

Auf das Modell, das mit einer trägen Masse m verbunden sei, werde eine Kraft $K = K_0 \cdot \cos \omega t$ ausgeübt. Das Kräftegleichgewicht führt dann zu den Differentialgleichungen

$$\left. \begin{aligned} (m \ddot{x}_K + m \dot{x}_F) + D \tau \dot{x}_K &= K_0 \cdot \cos \omega t \\ (m \ddot{x}_K + m \dot{x}_F) + D x_F &= K_0 \cdot \cos \omega t \end{aligned} \right\} \quad [45]$$

Lösungsansatz:

$$\begin{aligned} x_K &= A \cdot \sin \omega t + B \cdot \cos \omega t \\ x_F &= C \cdot \sin \omega t + D \cdot \cos \omega t \end{aligned}$$

Einsetzen in Gl. [45] und Koeffizientenvergleich zur Bestimmung der Konstanten liefert die partikuläre Lösung (Vernachlässigung des Einschwinggliedes)

$$x = x_0 \cdot \cos(\omega t + \alpha)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= \frac{K_0}{D \omega \tau} \sqrt{\frac{1 + \omega^2 \tau^2}{(1 - \nu^2)^2 + \frac{\nu^2}{\tau^2} \omega_o^2}} \\ \nu &= \frac{\omega}{\omega_o}; \omega_o = \sqrt{\frac{D}{m}} \end{aligned} \right\} \quad [46]$$

und

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{\omega \tau}{\omega^2 \tau^2 - \nu^2 (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad [47a]$$

Kraft und Auslenkung (bzw. Spannung und Verformung) sind also um den Phasenwinkel α verschoben, der außer von der Frequenz und der Relaxationszeit τ des Materials noch von der Eigenfrequenz ω_o abhängt.

Trägt man Kraft und Auslenkung gegeneinander auf, so erhält man eine Ellipse, deren Fläche diejenige Energie darstellt, welche bei einem Umlauf in das Material hineingesteckt und dort in Wärme umgewandelt wird, so daß sie als mechanische Arbeit verloren geht. Diese sogenannte Verlustarbeit A_v beträgt*)

$$A_v = \int_0^{2\pi} k dx \quad [48]$$

und eingesetzt aus Gl. [46]

$$A_v = D x_0^2 \pi \omega^2 \tau^2 \sqrt{\frac{(1 - \nu^2)^2 + \nu^2 / \tau^2 \omega_o^2}{(1 - \omega^2 \tau^2) (\omega^2 \tau^2 + [\omega^2 \tau^2 - \nu^2 (1 + \omega^2 \tau^2)])}} \quad [48]$$

Vernachlässigt man die Trägheitskräfte ($\nu \rightarrow 0$), verwendet man also sehr langsame Schwingungen, so entstehen die viel einfacheren Ausdrücke (11)

*) Die hier angegebene Verlustarbeit bezieht sich auf einen Umlauf, also auf die Zeitdauer einer Schwingung. Will man die pro Sekunde entwickelte Wärme angeben, so ist mit der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ zu multiplizieren.

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{\omega \tau} \quad [47]$$

$$A_v = D x_0^2 \pi \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [12]$$

Zu dieser Lösung gelangt man auch unmittelbar aus Gl. [6].

Auch gewisse ausgezeichnete Punkte auf der Ellipsenkurve, nämlich die Maximalwerte und die Schnittpunkte mit den Koordinaten, sollten sich zur Bestimmung von α eignen, worauf hier aber nicht weiter eingegangen sei.

Das einfache Voigtsche Modell

Allgemeine Gleichung:

$$\dot{x} = \frac{k}{D\tau} - \frac{x}{\tau} \quad [15]$$

Entspannungsversuch; $x = x_o, \dot{x} = 0$

$$k = D x_o \quad [17]$$

Verformungsversuch; $k = k_o, \dot{k} = 0$

$$\dot{x} + \frac{x}{\tau} = \frac{k_o}{D\tau}; x = \frac{k_o}{D} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad [18]$$

Freie Schwingungen:

Aus Gleichung [36] und [16] erhält man die Differentialgleichung

$$m \ddot{x} + D \tau \dot{x} + D x = 0 \quad [49]$$

Lösung mit den Grenzbedingungen [42]

$$x = \frac{\dot{x}_o}{\omega} \cdot e^{-\frac{D\tau}{2m}t} \cdot \sin \omega t \quad [50]$$

worin

$$\omega = \frac{D\tau}{2m} \sqrt{\frac{4m}{D\tau^2} - 1} \quad [19]$$

und

$$A = \frac{\pi D \tau}{m \cdot \omega} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{4m}{D\tau^2} - 1}} \quad [20]$$

Erzwungene Schwingungen:

Das Kräftegleichgewicht führt zu

$$m \ddot{x} + D \tau \dot{x} + D x = K_0 \cdot \cos \omega t \quad [51]$$

Die Lösung führt zu

$$x = x_o \cdot \cos(\omega t + \alpha)$$

mit

$$x_o = \frac{K_0}{m \omega_o^2} \frac{1}{\sqrt{(1 - \nu^2)^2 + \omega_o^2 \tau^2 \cdot \nu^2}} \quad [52a]$$

und

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\omega \tau}{1 - \nu^2}$$

Die Verlustarbeit beträgt

$$A_v = D \pi x_o^2 \cdot \frac{\omega \tau}{(1 + \nu^2)^2 + \omega_o^2 \tau^2 \nu^2} \quad [21a]$$

Oder für hinreichend langsame Schwingungen

$$tg \alpha = \omega \tau \quad [52]$$

$$A_v = D \pi x_o^2 \cdot \omega t \quad [21]$$

Das doppelte Maxwell'sche Modell (11)

Allgemeine Gleichungen

$$\dot{x} - \frac{\dot{k}_1}{D_1} - \frac{k_1}{D_1 \tau_1} = 0$$

$$\dot{x} - \frac{\dot{k}_2}{D_2} - \frac{k_2}{D_2 \tau_2} = 0 \quad [53]$$

Entspannungsversuch $x = x_o, \dot{x} = 0$

Es folgt sofort aus Gl. [53]

$$k_1 = k_{10} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad [54]$$

$$k_2 = k_{20} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad [55]$$

$$k = k_{10} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + k_{20} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad [56]$$

Verformungsversuch (2) $k = k_o, \dot{k} = 0$

Addition der Gl. [53] liefert mit $\dot{k}_1 + \dot{k}_2 = \dot{k} = 0$

$$(D_1 + D_2) \dot{x} = \frac{k_1}{\tau_1} + \frac{k_2}{\tau_2} = \frac{k_1}{\tau_1} + \frac{k_o - k_1}{\tau_2} \quad [57]$$

Mit dieser Gleichung wird in Gl. [53] $\dot{x}$ eliminiert:

$$\dot{k}_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2} \cdot \frac{1}{\tau_2} \cdot k_o - \frac{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}{\tau_1 \tau_2 (D_1 + D_2)} \cdot k_1 \quad [58]$$

oder nach Integration mit der Grenzbedingung $t = 0, k_1 = k_{10} = D_1 x_{10}$

$$k_1 = \left(D_1 x_{10} - \frac{D_1 \tau_1 k_o}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} \right) \cdot e^{\frac{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}{\tau_1 \tau_2 (D_1 + D_2)} t} + \frac{D_1 \tau_1 \cdot k_o}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} \quad [59]$$

Dieser Wert in Gl. [57] eingesetzt, ergibt nach weiterer Integration mit

$$t = 0; x = x_o = \frac{k_o}{D_1 + D_2} \text{ (beachte } k_{20} = \frac{D_2}{D_1 + D_2} \cdot k_o)$$

$$x = \frac{k_o}{D_1 + D_2} + \frac{k_o}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} t + \frac{k_o D_1 D_2 \cdot (\tau_1 - \tau_2)^2}{(D_1 + D_2) (D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2)^2} \left(1 - e^{-\frac{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}{\tau_1 \tau_2 (D_1 + D_2)} t} \right) \quad [60]$$

Freie Schwingungen (10)

Der Ansatz

$$m \ddot{x} = - D_1 x_{F1} - D_2 x_{F2} = - D_1 \tau_1 \dot{x}_{K1} - D_2 \tau_2 \dot{x}_{K2} \quad [63]$$

führt am Ende auf eine Differentialgleichung dritter Ordnung, deren Lösung keinen leicht überschaubaren Zusammen-

hang mit den Materialkonstanten D_1, D_2, τ_1, τ_2 mehr hat. (Einzelheiten in 10). — Numerische Rechnungen ergaben einen Zusammenhang zwischen A und $-\log \tau$, der völlig demjenigen mit T in Abb. 8 entspricht.

Auch beim „anderthalbfachen“ Maxwell“ ($\tau_2 = \infty$) erhält man die unübersichtlichen Lösungen der Gleichung dritten Grades. Man kommt jedoch zu folgenden numerischen Ergebnissen, wenn man die Dämpfung A für vorgegebene Werte von D_1, D_2 und τ_1 ausrechnet. Es gilt (12)

$$\tau_{\max}^{theor.} = 0,125 \vartheta_o \quad \text{gültig für } 10^{-1} < \vartheta_o < 10^3 \quad [61]$$

und

$$A_{\max}^{theor.} = 0,08 + 1,24 \frac{D_1}{D_2} \text{ gültig für } 0,15 < \frac{D_1}{D_2} < 1,6 \quad [62]$$

(ϑ_o = Schwingungsdauer bei hinreichend tiefer Temperatur, d. h., wenn $\tau_1 \approx \infty$). Nach diesen Gleichungen hängt also auf den Kurven (A, τ) oder (A, T) der Betrag der max. Dämpfung nur vom Verhältnis D_1/D_2 (und nicht von τ) und die zugehörige Relaxationszeit $\tau_{\max}$ nur von der Schwingungsdauer ϑ_o im „unbeweglichen“ Material ab. Dieser Hinweis erleichtert die Auswertung vorgegebener experimenteller Kurven außerordentlich*).

Erzwungene Schwingungen (11)

Wir beschränken uns auf langsame Schwingungen, vernachlässigen also die Trägheitskräfte. Jedes Einzelmodell trägt dann wegen $x = x_1 = x_2; k = k_1 + k_2$ und $A_v = \int k_1 dx + \int k_2 dx$ additiv zur Dämpfung bei. Es ergibt sich, wozu man auch unmittelbar aus Gl. [53] gelangt,

$$\begin{aligned} A_v &= \int k_1 dx + \int k_2 dx = A_{v1} + A_{v2} \\ &= x_o^2 \cdot \pi \left[D_1 \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + D_2 \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \right] \quad [64] \end{aligned}$$

Wie leicht ersichtlich, setzt sich die Verlustarbeit in den höheren Modellen additiv zusammen.

*) Die früher (11) benutzten Formulierungen gehen in die hier verwandten über, wenn man setzt

$$\frac{D_i \cdot l_o}{q} = G \cdot q_i$$

Das doppelte Voigtsche Modell

Allgemeine Gleichung

Gemäß Gl. [24] und [25]

$$D_1 \dot{x}_1 + D_1 \tau_1 \dot{x}_1 = D_2 \dot{x}_2 + D_2 \tau_2 \dot{x}_2 \\ = D_2 (x - x_1) + D_2 \tau_2 (\dot{x} - \dot{x}_1) \quad [65]$$

oder

$$\dot{x}_1 + x_1 \frac{D_1 + D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} = \frac{D_2 x}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} + \frac{D_2 \tau_2 \dot{x}}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} \quad [66]$$

Entspannungsversuch

$$\dot{x}_1 + x_1 \frac{D_1 + D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} = \frac{D_2 x}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} \quad [67]$$

Für die folgende Integration sind die Grenzbedingungen besonders zu beachten. Für $t = 0$ sei $x_1 = x_{10}$, wobei x_{10} diejenige Auslenkung ist, die das Modell etwa in einem vorhergehenden Verformungsversuch erfährt.

$$x_1 = \left(x_{10} - \frac{b x_0}{a} \right) \cdot e^{-at} + \frac{b x_0}{a} \quad a = \frac{D_1 + D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} \quad [68]$$

$$k = D_1 \dot{x}_1 + D_1 \tau_1 \dot{x}_1 \\ = D_1 \dot{x}_1 + D_1 \tau_1 (-a x_1 + b x_0) \quad b = \frac{D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} \quad [69]$$

und nach Einsetzen von [68]

$$k = D_1 \frac{b x_0}{a} + D_1 (1 - a \tau_1) \left(x_{10} - \frac{b x_0}{a} \right) \cdot e^{-at} \quad [70]$$

oder

$$k = \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} x_0 + \frac{D_1 D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2} (\tau_2 - \tau_1) \left(\frac{D_1 x_{10} - D_2 x_{20}}{D_1 + D_2} \right) \quad [71]$$

Verformungsversuch

Gemäß Gl. (28)

$$D_1 \dot{x}_1 + D_1 \tau_1 \dot{x}_1 = k_0 \quad [72]$$

$$\dot{x}_1 + \frac{1}{\tau_1} x_1 = \frac{k_0}{D_1} \quad [73]$$

Integration mit den Grenzbedingungen $t = 0$; $x_1 = 0$

$$x_1 = \frac{k_0}{D_1} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) \quad [74]$$

und entsprechend

$$x_2 = \frac{k_0}{D_2} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \quad [75]$$

Das ergibt zusammen:

$$x = k_0 \left[\frac{1}{D_1} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) + \frac{1}{D_2} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}) \right] \quad [76]$$

Freie Schwingungen

Gemäß Gl. [36] und [65]

$$m \ddot{x} = D_1 x_1 + D_1 \tau_1 \dot{x}_1 \quad [77]$$

$$m \ddot{x} = D_2 x_2 + D_2 \tau_2 \dot{x}_2$$

mit dem Lösungsansatz

$$x_1 = A_1 \cdot e^{\lambda t} \quad [78]$$

$$x_2 = A_2 \cdot e^{\lambda t}$$

folgt

$$\lambda^3 (-m D_1 \tau_1 - m D_2 \tau_2) + \lambda^2 (-m D_1 - m D_2 + D_1 D_2 \tau_1 \tau_2) + \lambda D_1 D_2 (\tau_1 \tau_2) + D_1 D_2 = 0 \quad [79]$$

Hieraus läßt sich zwar λ berechnen und damit die Gleichung einer gedämpften Schwingung, jedoch haben die Schwingungskonstanten, wie zu erwarten, einen ganz unübersichtlichen Zusammenhang mit den Materialkonstanten D_1, D_2, τ_1, τ_2 . Das gilt auch noch, wenn man $\tau_2 = \infty$ annimmt („anderthalbfacher Voigt“). Das logarithmische Dekrement läßt sich in entsprechender Weise wie beim doppelten Maxwell'schen Modell berechnen (13). Numerische Zusammenhänge wurden noch nicht berechnet.

Erzwungene Schwingungen

Wir vernachlässigen Trägheitskräfte

$$x = x_0 \cdot \cos \omega t; \dot{x} = -x_0 \cdot \omega \cdot \sin \omega t; \frac{dx}{d(\omega t)} = -\sin(\omega t) \quad [80]$$

Eingesetzt in die Gl. (66)

$$a = \frac{D_1 + D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}$$

$$b_2 = \frac{D_2}{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}$$

$$c_2 = b_2 \tau_2$$

$$\dot{x}_1 + a x_1 = b_2 x_0 \cos \omega t - c_2 x_0 \omega \sin \omega t \quad [81]$$

Die partikuläre Lösung (Vernachlässigung des Einschwinggliedes) lautet

$$x_1 = x_0 \cdot \frac{b_2}{a} \cdot \sqrt{\frac{1 + \tau_2^2 \omega^2}{1 + \frac{\omega^2}{a^2}}} \cdot \cos(\omega t + \delta_2 - \gamma) = A_2 \cdot \cos \delta_2 \quad [82]$$

mit $\tan \alpha_2 = \tau_2 \omega$ und $\tan \gamma = \frac{\omega}{a}$

und entsprechend

$$x_2 = x_0 \cdot \frac{b_1}{a} \cdot \sqrt{\frac{1 + \tau_1^2 \omega^2}{1 + \frac{\omega^2}{a^2}}} \cdot \cos(\omega t + \alpha_1 - \gamma) = A_1 \cdot \cos \delta_1 \quad [83]$$

ferner

$$\dot{x}_1 = A_2 \cdot \omega \cdot \sin \delta_2 \quad [84]$$

und

$$\dot{x}_2 = -A_1 \cdot \omega \cdot \sin \delta_1$$

Damit erhält man aus

$$k_1 = D_1 \tau_1 x_1 + D_1 x_1 \quad [65]$$

$$k_1 = -D_1 \tau_1 A_2 \cdot \omega \cdot \sin \delta_2 + D_1 A_2 \cdot \cos \delta_2 \quad [85]$$

und entsprechend

$$k_2 = -D_2 \tau_2 A_1 \omega \sin \delta_1 + D_2 A_1 \cdot \cos \delta_1$$

Schließlich wird die Verlustarbeit (wegen $k = k_1 = k_2$)

$$A_v = \int_0^{2\pi} k dx = \int k dx_1 + \int k dx_2 = \int k_1 dx_1 + \int k_2 dx_2$$

$$A_v = \frac{\pi \omega^2 x_0^2}{a^2 + \omega^2} [D_1 \tau_1 b_2^2 (1 + \tau_2^2 \omega^2) + D_2 \tau_2 b_1^2 (1 + \tau_1^2 \omega^2)] \quad [86]$$

Zusammenfassung

Das plastisch-elastische Verhalten eines Materials läßt sich durch Modelle wiedergeben, bestehend aus Federn als Verkörperung des elastischen Anteils und aus Kolben, welche in Zylindern gleiten, als Verkörperung des viskosen Anteils. Federn und Kolben können hintereinander zum Maxwell'schen Modell geschaltet werden oder parallel zum Voigt'schen Modell.

Sie enthalten eine Direktionskraft (oder einen Elastizitätsmodul) als Kenngröße des elastischen Verhaltens und eine Relaxationszeit als Kenngröße des plastischen Verhaltens. Das wirkliche Verhalten der Stoffe läßt sich nur durch Kombination mehrerer Einzelmodelle wiedergeben. Das einfache und das doppelte Modell nach Maxwell und nach Voigt werden für einige ausgewählte Versuchsbedingungen, nämlich für den Spannungsversuch (konstante Verformung), den Verformungsversuch (konstante Spannung), für die Dämpfung freier Schwingungen und die Verlustarbeit erzwungener Schwingungen untersucht. Während die Untersuchung einer einzelnen Kurve des plastisch-elastischen Verhaltens besonders geeignet erscheint, die Verschmierung von Relaxationszeiten (oder ein kontinuierliches Spektrum von Relaxationszeiten) festzustellen, erlaubt die Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen einen Rückschluß auf die Anzahl unterschiedlicher Bindungsmechanismen in einem Material, d. h. einen Rückschluß auf den Typ des zu Grunde zu legenden Modells.

Es scheint, daß die Maxwell'schen Modelle dem beobachteten Verhalten besser gerecht werden als die Voigt'schen.

Literatur:

1) Maxwell, I. C., Phil. Mag. IV, **35**, 134 (1867), Phil. Trans. Rog. Soc. London **157**, 49 (1867).

2) Holzmüller und Jenckel, Z. phys. Chem. A **186**, 359 (1940).

3) Wiechert, E., Wied. Ann. Phys. u. Chem. **50**, 335, 546 (1893).

4) Kuhn, W., O. Künzle, und A. Preißmann, Helv. chim. acta **30**, 307, 464 (1947).

5) Kuhn, W. und O. Künzle, Helv. chim. acta, **30**, 839 (1947).

6) Kuhn, W., Helv. chim. acta, **30**, 487 (1947).

6a) Jenckel, E. und J. Fühles, J. makrom. Chem. **1**, 203 (1943).

7) Jenckel, E., H. Hertog und E. Klein, Z. Naturforschg. 8a, 255 (1953).

8) Schmieder und Wolf, Koll. Z. **127**, 2 (1952).

9) Klein, E. und E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 800 (1952).

10) Klein, E. und E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 305 (1952).

11) Jenckel, E., Kautschuk **19**, 25 (1943).

12) Jenckel, E. und K. H. Illers, noch unveröffentlicht.

13) Illers, K. H., unveröffentlicht.

Diskussion

Diskussionsleiter: A. J. Staverman (Delft)

Mit 2 Abbildungen

A. J. Staverman (Delft). Mehr noch als in Ihrem Vorbericht kam in Ihrem einleitenden Referat die Anwendung auf Polymere zum Ausdruck. Ich schlage daher vor, die Diskussion aller diesbezüglichen Einzelheiten, z. B. Temperaturabhängigkeit und ähnliche Punkte, die auch noch von den Herren Wolf, Würstlin und mir selbst behandelt werden, vielleicht im Anschluß an mein eigenes Referat durchzuführen. Was jetzt diskutiert werden sollte, ist vor allem also die Modellvorstellung.

H. Kneser (Stuttgart). Der „anderthalbfache Maxwell“ ist doch das allgemeine Modell, ich will nicht sagen, das der Thermodynamik der Relaxationserscheinungen zu Grunde liegt, aber mit dem man diese illustrieren kann und mit dem man auch sehr schön auskommt. Ich würde auch immer, wie schon Herr Meixner heute morgen sagte, den Standpunkt bevorzugen, daß man die einfachen Maxwell-Voigt'schen Modelle nur als Grenzfälle auffaßt und im Grunde immer daran denkt, daß eigentlich ein „anderthalbfacher Maxwell“ herauskommen muß.

E. Jenckel (Aachen). Nein, zu dem letzteren möchte ich gerade sagen, der „anderthalbfache Maxwell“*)

*) In meinem Institut hat sich folgende verkürzte Bezeichnungsweise bewährt, die im Vortrag mehrfach verwandt wurde:

Einfaches Maxwell'sches bzw. Voigt'sches Modell = endliche Werte von D und τ (Abb. 1a und b, S. 47);
anderthalbfaches Modell = endliche Werte D_1 , D_2 und τ_1 , während $\tau_2 = \infty$;
zweifaches Modell = endliche Werte für D_1 , D_2 , τ_1 und τ_2 (Abb. 3a und b, S. 49);
zweieinhalbfaches Modell = endliche Werte für D_1 , D_2 , D_3 und τ_1 , τ_2 , während $\tau_3 = \infty$

kommt nur in den einfachsten Fällen heraus. Schon bei den Methacrylestern geht es nicht ohne einen zweieinhalbfachen Maxwell.

J. Meixner (Aachen). Wenn man eine einzige Relaxationszeit hat, schafft es der anderthalbfache Maxwell immer, und wenn man zwei Relaxationszeiten hat, braucht man wohl einen zweieinhalbfachen.

E. Jenckel (Aachen). Ich habe Herrn Knesers Bemerkungen so aufgefaßt, als ob der anderthalbfache Maxwell der einzige sei, der auf Grund thermodynamischer Betrachtungen existieren dürfte. Es ist aber nur der einfachste Fall mit einem Relaxationsprozeß. Dagegen habe ich mich oft gefragt, warum man nicht grundsätzlich auch an den einfachen Maxwell denken kann. Ich finde zwar selbst kein Beispiel dafür, aber warum sollte der Fall nicht existieren?

J. Meixner (Aachen). In dem Moment, in dem einfaches Fließen auftritt, kommt man mit dem einfachen Maxwell aus; denn das ist ja ein Modell, das typisch für die Fließeigenschaften ist. Aber ein Modell für komplexeres Relaxationsverhalten verlangt eben den anderthalbfachen oder zweieinhalb- oder dreieinhalbfachen Maxwell.

E. Jenckel (Aachen). Das mag sein (nachträglich). Allerdings hat man den Eindruck, daß solche Stoffe, die einfaches Fließen zeigen, bei hinreichend tiefer Temperatur sich doch mindestens wie ein anderthalbfaches Modell verhalten. Das würde also bedeuten, daß auch bei höherer Temperatur das einfache Fließen nur scheinbar einfach ist und daß das komplizierte Verhalten wegen der kurzen Zeitdauer nur nicht beobachtet werden kann.

H. A. Stuart (Hannover). Ganz unabhängig von der Möglichkeit einer Umrechnung von jedem Modellsatz in einen anderen wird man doch immer den Gesichtspunkt von vornherein wahren, je nach der Substanz und der untersuchten Erscheinung das Modell so zu wählen, daß man es weitgehend molekularphysikalisch deuten kann. Wenn man es vorwiegend mit nichtkristallisierenden und auch sonst unvernetzten Körpern zu tun hat, liegt die Maxwell-Kombination am nächsten. Wenn man aber mit kristallisierten Hochpolymeren arbeitet, bei denen die elastischen Erholungserscheinungen eine so große Rolle spielen, wird man immer versuchen, von dem Kelvin-Modell, als dem einfachsten, auszugehen. Dann hat man sofort die drei Schritte: momentane elastische Deformation (Valenzwinkeldeformationen und geringe Verdrehungen um Valenzrichtungen); verzögerte, elastische Deformation mit Erholung (Knäuel-effekte); irreversibles plastisches Fließen. Zur Darstellung der verzögerten Elastizität wird man meist eine Reihe von Voigt-Modellen einsetzen müssen. Das wäre

immerhin eine Modellauswahl, die man am direktesten — meinem Gefühl nach — mit dem molekularphysikalischen Geschehen in Verbindung bringen kann, ganz unabhängig davon, daß ich mir formal auch einen anderen Weg denken kann. Aber hier ergibt sich eine direkte Möglichkeit der molekularen Deutung, und auf diese kommt es doch schließlich an.

E. Jenckel (Aachen). Das habe ich auch versucht, zum Ausdruck zu bringen. Man kann die experimentellen Ergebnisse sowohl durch höhere Maxwell'sche Modelle, als auch durch höhere Voigt'sche Modelle, wie auch durch kombinierte Modelle wiedergeben. In den Maxwell'schen Modellen addieren sich die Kräfte der verschiedenen Einzelmodelle. In den Voigt'schen Modellen addieren sich die Dehnungen. Für beides kann man einiges geltend machen, jedoch neige ich mehr dazu — aber das ist mehr Gefühlssache —, sich die Kräfte addieren zu lassen, also mit den Maxwell'schen Modellen zu arbeiten.

H. A. Stuart (Hannover). Nein, es ist doch eine Tatsache, daß Entknäuelungs- und Rückknäuelungs-effekte offenbar eine viel größere Rolle spielen, als man es normalerweise annimmt. Ich brauche nur an ein einziges Experiment zu erinnern — an die Verstreckung von Polyäthylen um viele Hundert Prozent —. Erwärmt man dann das Material bis in die Nähe des Schmelzpunktes, so geht es weitgehend (um 83%) auf seine ursprüngliche Länge zurück*).

E. Jenckel (Aachen). Das leistet das Maxwell-Modell ja auch.

A. J. Staverman (Delft). Jedes lineare Verhalten läßt sich durch eine Reihenschaltung von Maxwell- oder Kelvinmodellen wiedergeben. Entweder man redet über lineares Verhalten und dann kann man es immer vollständig und exakt deuten mit einer Reihe von Maxwell- oder Kelvinmodellen oder man redet über etwas Nichtlineares — wie das Schmelzen — ich denke, daß das Kristallisieren in erster Linie auch noch linear ist — und dann kann man überhaupt nicht mit solchen Modellen operieren.

J. Meixner (Aachen). Die Zuordnung eines beobachteten Relaxationsverhaltens, insbesondere der einzelnen Relaxationszeiten zu molekularen Mechanismen ist überhaupt eine schwierige Frage. Ich möchte dazu ein einfaches Beispiel geben, das aus einem weniger komplexen Gebiet als dem der Hochpolymeren stammt, nämlich die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Rotationsniveaus des Wasserstoffs. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf die drei niedrigsten Niveaus, von denen zwei dem Parawasserstoff, eines

*) A. Brown, J. Appl. Physios, 20, 552, 1949.

dem Orthowasserstoff zugehören, und nehmen an, daß zur Zeit $t = 0$ (s. Abb. 1) alle Niveaus gleich besetzt seien. Das entspricht also nicht einer Boltzmann-Verteilung. Die Abweichung von ihr wird sich im Lauf der Zeit ausgleichen. Das ist ein typischer Relaxationsvorgang. Sein Mechanismus besteht in den Übergängen zwischen den drei Niveaus. Wenn wir aber nun schon von Mechanismen sprechen wollen, so haben wir deren drei, die den drei Übergangsmöglichkeiten entsprechen. Und wieviele Relaxationszeiten gibt es hier? Offenbar nur zwei, weil von den drei Besetzungszahlen nur zwei unabhängig sind; die dritte bestimmt sich aus der Differenz der gesamten Molekülzahl und der Summe der beiden ersten Besetzungszahlen. Wie soll man nun die zwei Relaxationszeiten und die drei Mechanismen in diesem Beispiel einander zuordnen? Das läßt sich bei diesem Beispiel deswegen in einigermaßen befriedigender Weise durchführen, weil die Übergänge zwischen Para- und Orthoniveaus relativ selten sind. Als Mechanismus zur

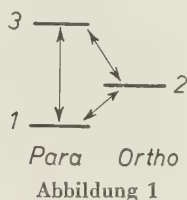


Abbildung 1

kurzen Relaxationszeit kann der Übergang zwischen eins und drei angesehen werden, als Mechanismus mit der langen Relaxationszeit sind die Übergänge zwischen eins und zwei einerseits und zwei und drei andererseits zu wählen. Sind aber die drei Übergangswahrscheinlichkeiten von gleicher Größenordnung, so bleibt der Willkür in der Zuordnung zwischen Relaxationszeiten und „Mechanismen“ Tür und Tor geöffnet.

A. J. Staverman (Delft). Ich meine, daß man das Spektrum nicht unmittelbar aus molekularen Vorstellungen ableiten kann. Wenn zwei bestimmte molekulare Vorgänge bei einer bestimmten Temperatur quasi-unabhängig verlaufen würden, könnten bei einer anderen Temperatur andere Vorgänge quasi-unabhängig voneinander sein.

E. Jenckel (Aachen). Das ist auch vollkommen richtig. Herr Staverman hat ja gerade veröffentlicht, daß z. B. der Methacrylester ein zweites Nebenmaximum aufweist, und daß dieses verschwindet, wenn man eine ganz bestimmte Änderung der Moleküle vornimmt: nämlich, wenn man die seitenständige Methylgruppe fortläßt. Der Schluß liegt außerordentlich nahe, auf Grund dieses experimentellen Befundes zu sagen, der Mechanismus Nummer Soundsoviel hängt mit der seitenständigen Methylgruppe zusammen denn er verschwindet, wenn ich die Methylgruppe weglassen.

J. Meixner (Aachen). Ich wollte mit meiner Bemerkung nur andeuten, daß ganz allgemein die Dinge

nicht so einfach sind, muß aber zugeben, daß man auf Grund von Bildern mit Maxwellmodellen oder allgemeinen Modellen solche Experimente mit zwei Mechanismen ohne weiteres analysieren kann. Natürlich kann man aus Experimenten, bei denen neben der Temperatur oder der Frequenz auch noch die chemische Zusammensetzung variiert wird, weitere wichtige Schlüsse auf die zu Grunde liegenden Vorgänge ziehen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn). Ich kann zu jedem Relaxationsexperiment ein passendes Modell rechnen. Was ist damit gewonnen? Nun, zunächst vermittelt dieses Modell eine gewisse Anschauung für den zeitlichen Ablauf des Experimentes oder für den Frequenzgang gewisser Meßgrößen. Außerdem mögen häufig Umrechnungen vom Relaxations- zum Retardationsverhalten usw. erleichtert werden. Die elektrisch-äquivalenten Ersatzschaltbilder sind bei der Durchrechnung des Verhaltens von Schaltungen heute nicht zu entbehren. Für den Gebrauch der Modellvorstellung in diesem Sinne bestehen m. E. nicht die geringsten Bedenken.

Man wird jedoch leicht dazu verführt, aus einem solchen Ersatzschaltbild oder Modell mehr herauszulesen, als es geben kann. Und das scheint mir die Gefahr zu sein.

Betrachten wir ein einfaches elektrisches Beispiel! Das Verhalten eines Kondensators mit irgendeinem Frequenzgang des Verlustwinkels und der Kapazität läßt sich mit einem Ersatzschaltbild aus idealen Kapazitäten und rein Ohmschen Widerständen nachbilden. Die Messung von Kapazität und $\tan \delta$ als Funktion der Frequenz erlaubt nicht, zwischen zwei Kästchen zu unterscheiden, von denen das eine die Nachbildung, das andere das Dielektrikum enthält. Dieser Tatbestand ist heute jedem klar. Er ist für Relaxationsphänomene aber auch charakteristisch. Nicht nur, wie Herr Meixner eben ausgeführt hat, ist die Zuordnung der Relaxationszeiten zu gewissen molekularen Mechanismen schwierig, sondern es ist ohne Zuhilfenahme weiterer Informationen, als sie die Relaxationsexperimente ergeben, zunächst überhaupt nichts über den möglichen Mechanismus zu vermuten. Man muß, mit anderen Worten, erst in das Kästchen hineinsehen, um festzustellen, ob ein Dielektrikum oder eine Ersatzschaltung darin steckt, falls man sich für den Mechanismus interessiert.

Ich erinnere an die intensiven Diskussionen insbesondere zwischen Elektrotechnikern und Physikern in den dreißiger Jahren, darüber, wann Debyesche Dipolverluste und wann Wagnersche Inhomogenitätsverluste in einem Dielektrikum vorliegen. Der Kurvenverlauf beider Verlustarten wird streng mit den Ersatzschaltbildern Abb. 2 (bei einer einzelnen Relaxationszeit) wiedergegeben, Abb. 2b entspricht unmittelbar dem Zweischichtenkondensator, dessen eines Dielektrikum eine gewisse Leitfähigkeit besitzt. Wagner zeigte später, daß das Relaxationsverhalten nicht geändert wird, wenn diese leitfähige Schicht als Kugeln in der isolierenden verteilt wird. Dieses inhomogene Dielektrikum aus leitenden Kügelchen und isolierendem Zwischenmedium verhält sich also genau wie eine Flüssigkeit aus Dipolmolekülen.

Man kann nun in denjenigen Fällen über den tatsächlichen Mechanismus sicheres vermuten, in denen

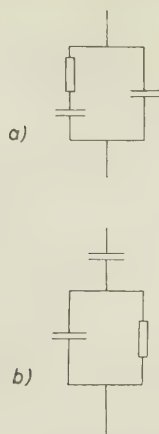


Abb. 2. Mögliche „Ersatzschaltbilder“ für ein Dipolmolekül in Flüssigkeit

die Struktur des Dielektrikums eindeutig Anhaltspunkte gibt: Metallpulver in Polystyrol, polykristallines Gestein, Ruß-/Bitumenmischungen, Öl-Wasseremulsionen haben sicher (auch) Inhomogenitätsverluste, Flüssigkeiten im reinen Zustand können nur Dipolverluste zeigen.

Die Schwierigkeiten traten dadurch auf, daß völlig homogene Hochpolymere im festen Zustand Verluste zeigten, obwohl man keine Beweglichkeit der Dipole glaubte annehmen zu dürfen. Kurz: Wir wissen heute, daß die Zuordnung Dipolverluste — Inhomogenitätsverluste nicht nach dem Schema erfolgen darf, daß letztere im niederfrequenten Bereich und erstere im hochfrequenten auftreten, sondern daß zur Entscheidung detaillierte Kenntnisse über die molekulare Struktur und Überstruktur (Kolloid-) notwendig sind.

Im Zusammenhang mit dem Gesagten ist verständlich, daß man die beiden Schaltbilder Abb. 2 auch als elektrische Nachbildungen des Dipolmoleküls in einer Flüssigkeit auffassen darf. Dabei entspricht der „anderthalbfache Maxwell“ interessanterweise unmittelbar den Moleküleigenschaften: der reine Kondensator der Polarisierbarkeit, der Kondensator mit Widerstand dem Dipolanteil. Beim „anderthalbfachen Voigt“ entspricht die Hintereinanderschaltung beider Kondensatoren der Polarisierbarkeit und der obere Kondensator allein, der Summe von Dipolanteil und Polarisierbarkeit.

A. J. Staverman (Delft). Die Schwierigkeiten, aber auch die Voraussichten der Versuche zur molekularen Deutung der Relaxationsspektren sind die gleichen wie bei Infrarotspektren. Auch da hat man die Komplikation, daß die im Spektrum nachweisbaren unabhängigen Prozesse molekular gesehen zusammengesetzt sind. Man hat da nur angefangen, die Spektren vieler chemisch gut definierter Substanzen zu untersuchen, und so allmählich eine befriedigende Deutung komplizierter Spektren erhalten. Dieser Weg erscheint mir bei den Relaxationsspektren ebenfalls der einzig mögliche und gar nicht aussichtslos. Wenn man auf Grund von vielen Experimenten bestimmte Frequenzen zu bestimmten, ent-

weder einfachen oder sehr kompliziert zusammengesetzten Bewegung zuordnen könnte, dann wäre wirklich die Möglichkeit da, das visko-elastische Verhalten nicht nur eindeutig zu deuten, sondern auch vorauszusagen.

O. Broens (Marburg/Lahn). Es wurde hier mit mechanischen Modellen gerechnet. Diese sind elektrischen Modellen völlig äquivalent. Man könnte doch aus den elektrischen Modellen eine Rechenmaschine bauen, die schnell zusammengeschaltet ist und z. B. das Frequenzspektrum durchzumessen gestattet. Damit kann man leichter experimentieren als mit „dashpots“ und Federn und man hätte eine einfache rechnerische Auswertung. Außerdem wäre es möglich, an einem Ersatzschaltbild das Dispersionsspektrum kontinuierlich darzustellen; z. B. indem man einen Zylinderkondensator verwendet, dessen äußere Elektrode aus Metall und dessen innere Elektrode aus einem Kohleschichtwiderstand besteht, also einen kontinuierlichen Widerstandsbelag pro cm Länge besitzt. Die Eigenschaften eines solchen Kondensators geeigneter Abmessungen werden durch das Ersatzschaltbild einer kontinuierlichen Parallelschaltung von Widerständen und Kondensatoren wiedergegeben. Zu ihrer Berechnung stehen sonst nur die rechnerischen Hilfsmittel der Kettenleitertheorie zur Verfügung.

E. Jenckel (Aachen). Das ist im Prinzip vollkommen richtig.

B. Groß (Rio de Janeiro). In Nordamerika hat man kürzlich diese Methode praktisch ausgewertet. Man hat elektrische Modelle aus Widerständen und Kondensatoren konstruiert und mit ihrer Hilfe mechanische Messungen ausgewertet. Im Hinblick auf mechanische Systeme mit kontinuierlich verteilten Zeitkonstanten möchte ich bemerken, daß z. B. ein einseitig unendliches R-C-Kabel analog ist zu einem bestimmten kontinuierlichen mechanischen System, und zwar zu einem solchen, bei dem die Kriechfunktion durch ein Potenzgesetz mit dem Koeffizienten $1/2$ gegeben ist. Ein solches Kabel kann also gegebenenfalls wie eine Rechenmaschine verwendet werden und ermöglicht, schwierig durchzuführende Rechnungen — wie etwa die Umrechnung von Kriech- auf Relaxationsfunktion — durch einfache Ladungs- und Spannungsmessungen zu ersetzen. Auch hierauf komme ich noch in meinem Referat zu sprechen.

Mechanische wie elektrische Modelle können also recht bequeme Hilfsmittel darstellen. Sie treten an die Stelle von linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten. Statt mit den an sich unanschaulichen Differentialgleichungen zu arbeiten, kann man sich der Modelle bedienen und mit ihrer Hilfe, unter Umständen intuitiv, manche Zusammenhänge überblicken, die man den Differentialgleichungen vielleicht nicht so leicht absehen kann. Daß die Modellvorstellung im allgemeinen auch physikalisch sinnvoll ist, läßt sich aber deshalb noch nicht bejahen.

R. Feldtkeller (Stuttgart). Bei der Darstellung mechanischer Vorgänge durch elektrische Ersatzschaltbilder kann man von zwei verschiedenen Voraussetzungen ausgehen: 1. man fordert, daß die potentielle Energie einer Feder in die elektrostatische Energie eines Kondensators übergeht. Dann entspricht die Kraft der Spannung und die Geschwindigkeit dem Strom. 2. Man fordert, um die elektrischen Ersatzschaltbilder leicht zeichnen zu können, daß die Kraft dem Strom und der mechanische Kräftekreis dem elektrischen Stromkreis entspricht. Diese Analogie hat großen heuristischen Wert.

Die erstgenannte, physikalisch allein sinnvolle Analogie findet man aus der zweiten Analogie leicht nach den Gesetzen der Dualität.

Henniger (Karlsruhe). Ich komme nochmals zurück auf die Zuordnung zwischen molekularer Eigenschaft und einer makroskopischen Größe. In der Ultrarotspektroskopie ist sie ja nach der Methode der Schlüsselbanden recht gut gelöst. Man kann direkt quantitativ auswerten. Im dielektrischen Fall möchte ich an die Cellulose erinnern, in der man die Hydroxylgruppen ersetzt durch eine Veresterung usw. So gibt es jedenfalls auch sehr schöne Zuordnungen zwischen der Höhe des Maximums und der Lage. Bei den mechanischen Modellen, die wir hier behandeln, möchte ich aus den Ausführungen von Herrn Jenckel entnehmen, daß man auch hier schon weitgehend zu einer quantitativen Zuordnung kommen kann, wenn vielleicht auch noch nicht in dem Maße wie im elektrischen- oder im Ultrarotfall.

E. Jenckel (Aachen). Wir rechnen gerade τ -Werte und Elastizitätsmoduli aus. Eine Schwierigkeit bringt noch die nicht ganz geklärte Abhängigkeit von der Frequenz. Wir berechnen den Modul in bekannter Weise aus der Frequenz bei hinreichend tiefer Temperatur, wenn alle Beweglichkeit verschwunden ist. Wir nehmen weiter den Modul temperaturunabhängig an, was zwar nicht genau stimmt, aber für diese Zwecke völlig hinreichend ist.

Henniger (Karlsruhe). In der Ultrarotspektroskopie spielt erfreulicherweise der Begriff der Umgebung für die Definition einer Aldo- oder Ketogruppe nicht die Rolle, wie sie sie schon im elektrischen Fall auf die Bewegung einer einstellfähigen oder beweglichen Molekülgruppe hat. Welche Rolle spielt die Umgebung einer relaxierenden Gruppe bei den mechanischen Messungen, und kann man das schon rechnerisch erfassen?

E. Jenckel (Aachen). Ich meine — und das ist mehr mein Glaube —, der Einfluß der Umgebung macht sich darin geltend, daß wir nicht nur eine einzige Relaxationszeit haben, sondern eine verschmierte. Ich stelle mir das so vor, daß die diskrete Relaxationszeit wirklich mit den beiden Teilchen, die sich gegeneinander bewegen, deren Van der Waalsche Kräfte oder

chemische Kräfte gelöst werden sollen, zusammenhängt. Diese Kräfte werden modifiziert durch die Umgebung, es resultiert gibt das, was wir als Verschmierung bezeichnen.

F. H. Müller (Marburg/L.). (nachträglich eingefügt). Eine Zuordnung von Dämpfungsmaxima zu bestimmten konstitutiven Gruppen scheint mir wegen dieser Abhängigkeit von der Umgebung viel schwerer eindeutig durchführbar. Eine Ultrarotbande verschiebt sich nicht nur kaum mit der Temperatur, sie hängt auch wenig von der Änderung der Umgebung ab. Ein anomales Absorptionsmaximum verschiebt sich sehr stark mit der Temperatur. Diesen Effekt kann man leicht ausschneiden, indem man strenger als bei Ultrarotspektren darauf achtet, die Substanzen bei gleicher Temperatur zu vergleichen. Bekanntlich hängt aber die Lage und die Höhe einer Relaxationsstelle auch sehr stark vom mittleren Molekulargewicht der Substanz, von geringfügigen Beimischungen an Monomeren oder Wasser u. dgl. ab. Es besteht hier zweifellos ein ganz wesentlicher Vorteil der Resonanzdispersion gegenüber der anomalen.

J. Pawlowski (Leverkusen). Zur Anwendbarkeit von Modellen bei der Untersuchung von fluiden Substanzen möchte ich einige Bemerkungen anfügen. Beim Prüfen des rheologischen Verhaltens von Objekten, die eine fadenförmige Gestalt besitzen, hat das Heranziehen von zweckmäßig gewählten Modellen, die im wesentlichen aus Federn und Dämpfern bestehen, trotz mancher theoretischer Bedenken immerhin einen guten Grund: man weiß nämlich, daß die das Prüfobjekt deformierende Kraft und die daraus resultierende Deformation des Prüfstückes unmittelbar auf das gewählte Modell übertragen werden können. Es besteht somit eine sinn- und sachgemäße Korrespondenz zwischen dem Prüfstück und dem gewählten Modell.

Anders ist die Situation bei den ausgesprochen fluiden Substanzen, deren Untersuchung in Viskosimetern vorgenommen wird. Hier besteht jene augenfällige Korrespondenz zwischen der Prüfschubstanz und dem etwaigen Modell im allgemeinen nicht mehr, so daß die Modelle in solchen Fällen auch keine wesentliche „Veranschaulichung“ der in der Substanz ablaufenden Vorgänge vermitteln.

Hingegen birgt die Anwendung von Modellen, insbesondere bei der Untersuchung von fluiden Substanzen eine Gefahr, den Deformationsvorgang zu naiv und primitiv zu behandeln, indem man leicht übersieht, daß eine einwandfreie Auswertung von Meßergebnissen auf die Behandlung von mathematischen Anfangs- und Randwertproblemen hinausläuft.

E. Jenckel (Aachen). Das verstehe ich nicht ganz. Diese Modelle hier kann man natürlich auch rechnen, das tue ich ja auch; es ist reine Geschmacksache, ob man diese Modelle hier rechnet oder einen Satz von Differentialgleichungen benutzt. Und wenn man den einfachen Maxwell-Fall hat, will ich Ihnen gerne glauben, daß die Rechnung einfacher ist und man sich nicht ein Modell anzusehen braucht.

J. Pawlowski (Leverkusen). Es geht hier weniger darum, welche Rechnungsweise einfacher ist. Bei der Untersuchung der fluiden Substanzen handelt es sich nicht um einen bestimmten Spannungs- und Deformationszustand, sondern es liegt eine Feldverteilung dieser Zustände vor. Diese Feldgrößen lassen sich gewöhnlich nicht unmittelbar bestimmen. Es sind nur gewisse Rand- oder Durchschnittsvorgänge, die von uns beim Experiment beobachtet werden können und die Aufschluß über die rheologischen Eigenschaften der Substanzen vermitteln. Dies kann im allgemeinen nur durch eine mehr oder weniger strenge Behandlung des mathematischen Problems erreicht werden. Die Anwendung von Modellen in der Form, wie sie zur Debatte stehen, führt in solchen Fällen eher zur Verschleierung als zur Klärung des tatsächlichen Vorganges.

E. Jenckel (Aachen). Natürlich müssen Sie berücksichtigen, daß Sie im Rotationsviskosimeter außen ein anderes Geschwindigkeitsgefälle haben als innen. Trotzdem würde ich glauben, daß es sehr nützlich sein würde, eine solche Modellvorstellung zu benutzen, sobald Sie mehrere Mechanismen haben

(nachträglich): Das Modell ist nicht weniger exakt als der entsprechende Satz von Gleichungen. Da im Modell lineares Verhalten angenommen wird, kann man natürlich z. B. die Strukturviskosität so nicht wiedergeben.

J. Pawlowski (Leverkusen). Sofern man den Feldgrößen ε und σ irgendwelche gleichartigen physikalischen Werte sinngemäß zuordnen kann.

F. H. Müller (Marburg/Lahn). Mir scheint, daß das Modell und die Rechnung als Randwertproblem immer dann identisch bleiben, wenn streng lineares Verhalten vorliegt. Herrn Pawlowskis Einwände treffen darum viel mehr die von verschiedenster Seite versuchten Ergänzungen der Modelle auf nichtlineare Effekte (mit Reibungssteinen, Keilen und vorge-

spannten Federn). Dann gibt das Modell eine Art Summeneffekt (und wird apparaturabhängig), während im Material eine Feldverteilung von Zuständen vorliegt.

Nachträglich: In etwas anderer Weise zeigt sich dieses Problem bei der schon früher von mir erwähnten Inhomogenitätstheorie der dielektrischen Verluste. Die Dispersionskurven des Zweischichtenkondensators und des Kondensators, bei dem die leitende Schicht in Gestalt kleiner Kugeln in der isolierenden aufgeteilt vorliegt, sind nur bei gewissen Voraussetzungen streng identisch: der Anteil an leitenden Kugeln muß so klein sein, daß zwischen den Kügelchen genügender Abstand herrscht: Die durch die einzelne Kugel hervorgerufene Kraftlinienverzerrung darf nämlich am Ort der benachbarten Kugel nicht mehr merkbar sein. Bei größeren Konzentrationen bleibt die Darstellung mit dem gleichen Ersatzschaltbild bestehen, doch variieren die Größen der Schaltelemente in Abhängigkeit von der Konzentration. Das Schaltbild mittelt hier ebenfalls über die lokalen Feldverteilungen.

Übrigens sind diese Komplikationen vollkommen analog zum Problem des inneren Feldes. Darum muß auch die Aufteilung in Kugeln erfolgen, nicht in anisodiametrische Inhomogenitäten.

A. J. Staverman (Delft). Die weiteren Fragen wollen wir, wie anfangs gesagt, bei den späteren Referaten besprechen.

Schlußwort

E. Jenckel (Aachen). Die Modelle können und sollen nicht mehr ergeben als ein Satz entsprechender Gleichungen. Sie sind jedoch viel anschaulicher, gestatten einen qualitativen Überblick und erleichtern die Rechnung. Das gleiche mechanische Verhalten kann durch viele Modelle verschiedenen Typs, insbesondere durch Voigtsche und Maxwellsche Modelle wiedergegeben werden. Zuordnungen zur chemischen Konstitution wird man zunächst nur aus Versuchen mit den chemisch variierten Stoffen herleiten können.

In einem zweiten Teil folgt die Wiedergabe
der restlichen neun Referate und Diskussionen

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35

Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

(Sonderausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 120)

1. Marburger Diskussionstagung, 16. bis 17. Mai 1950

Herausgegeben von

Prof. Dr. F. HORST MÜLLER, Marburg/Lahn

IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen. 1951, Kart. DM 24,—

Inhalt

- W. Jost (Marburg/Lahn): Geleitwort
F. H. Müller (Marburg/Lahn): Vorwort
P. H. Hermans (Utrecht): Bestimmung des kristallinen Anteils in makromolekularen Systemen auf röntgenographischem Wege. —
Diskussionsleiter: W. Kast (Krefeld)
O. Kratky (Graz): Größe und Form der kristallinen Bereiche in festen hochpolymeren Stoffen. — Diskussionsleiter: C. Hermann (Marburg/Lahn)
W. Kast (Krefeld): Orientierungszustände in Hochpolymeren. —
Diskussionsleiter: O. Kratky (Graz)
H. A. Stuart (Hannover): Optische Anisotropie — Orientierung — kristalliner Anteil in hochpolymeren Körpern. — Diskussionsleiter: E. Jenckel (Aachen)
A. Peterlin (Ljubljana): Kohärente Lichtstreuung im festen Körper. —
Diskussionsleiter: H. A. Stuart (Hannover)
F. Würstlin (Ludwigshafen): Dielektrische Erscheinungen. —
Diskussionsleiter: F. H. Müller (Marburg/Lahn)
W. Scheele und T. Timm (Hannover): Zur Frage der Behandlung stationärer Deformationsprozesse bei Polymerisaten. —
Diskussionsleiter: A. Smekal (Graz)
F. H. Müller (Marburg/Lahn): Elastische Dispersion und kinetische Zustandsgleichung. — Diskussionsleiter: H. Kuhn (Basel)
A. Münster (Mannheim): Quellung. — Diskussionsleiter: F. H. Müller (Marburg/Lahn)
E. Jenckel (Aachen): Das Transformationsintervall. Die Einfriertemperatur der glasigen Stoffe. — Diskussionsleiter: W. Scheele (Hannover)
R. M. Barrer (Aberdeen): Diffusion in Elastomeren. —
Diskussionsleiter: F. H. Müller (Marburg/Lahn)
G. Netta und M. Baccaredda (Mailand): Ultraschallgeschwindigkeit in Hochpolymeren. — Diskussionsleiter: G. Schmid (Stuttgart)

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von weil. Prof. Dr. Hermann Ulich (Karlsruhe). 6.—7. neubearbeitete Auflage von Prof. Dr. Wilhelm Jost (Göttingen). Etwa XVI, 320 Seiten mit 84 Abbildungen. 1954. Ganzleinen ca. DM 18,— (In Vorbereitung)

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. Hermann Schunok (Bonn). XII, 258 Seiten mit 108 Abbildungen. 1953. Brosch. DM 31,—, Ganzleinen DM 33,—

Diese Monographie vermittelt dem Chemiker und Ingenieur die Fertigkeit, thermodynamische Berechnungen auf Grund der Normalenthalpien und Normalentropien durchzuführen. Um das wertvolle und außerordentlich reichhaltige Material an international gemessenen und bestimmten thermodynamischen Normalwerten für die chemische Forschung nutzen zu können, ist es notwendig, daß ein viel größerer Kreis von Chemikern und Ingenieuren mit dem von den Normalwerten ausgehenden Berechnungsverfahren bekannt wird, als bisher. Dieser Aufgabe dient das vorliegende Buch.

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von Dr. Ing. Werner Matz (Frankfurt a. M.-Höchst)

Band 1: Textband. XVI, 335 Seiten mit 114 Abbildungen. 1949. Brosch. DM 26,—, Ganzleinen DM 28,—

Band 2: Aufgabensammlung. XII, 138 Seiten mit 29 Abbildungen, 1953. Brosch. DM 16,—, Ganzleinen DM 18,—

In seiner Geschlossenheit und in der methodisch-konsequenten Durchführung der Beweisführungen stellt das Buch eine bewundernswürdige Leistung eines an verantwortlicher Stelle in der chemisch-technischen Industrie tätigen Fachmannes dar. VDI-Zeitschrift

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. Werner Brügel (Ludwigshafen).

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62).

Etwa XII, 200 Seiten mit 141 Abbildungen. 1954. Brosch. ca. DM 33,—. Ganzleinen ca. DM 35,— (In Vorbereitung)

Die Ultrarotspektroskopie ist in den letzten Jahren zu einem nicht mehr wegzudenkenden Hilfsmittel des Chemikers und Physikers geworden. Dem theoretischen Forscher gibt sie Einblick in den Molekülbau, dem Praktiker ermöglicht sie bisher nicht durchführbare Analysen mit oft überlegener Schnelligkeit und Genauigkeit. — Allen, die zu Forschungs- und beruflichen Zwecken ultrarotspektroskopische Untersuchungen betreiben wollen oder müssen, will das Buch ein zuverlässiger Helfer und Führer sein. Hauptsächlich für die praktischen Belange gedacht, ohne jedoch die notwendige theoretische Untermauerung zu vergessen, macht es mit den modernen Geräten, Apparaturen, Präparations- und Auswerteverfahren der Ultrarotspektroskopie bekannt und gibt so zum ersten Male in Deutschland in geschlossener Form Bericht über das Erreichte und Anregung für zukünftige eigene Tätigkeit.

Einführung in die Stöchiometrie

Von Prof. Dr. Paul Nylén (Stockholm) und Dr. Nils Wigren (Visby). 5. und 6. verbesserte Auflage. XII, 218 Seiten mit 2 Abbildungen und 535 Aufgaben und Lösungen. 1952. Kart. DM 12,—

Dieses Lehrbuch des elementaren chemischen Rechnens kann allen Hochschulstudierenden, Chemotechnikern und Laboranten wärmstens empfohlen werden. Die klare, pädagogisch sehr geschickte Darstellung ermöglicht ein instruktives und gleichzeitig intensives Bekanntwerden mit den wichtigsten chemischen Grundgesetzen. Zeitschrift für Naturforschung

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. Heinrich Thiele (Kiel). XII, 227 Seiten mit 112 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 16,—, Ganzleinen DM 18,—

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk eine Anleitung für das kolloidchemische Praktikum gegeben, die aus dem umfangreichen Gebiet eine große Fülle von Versuchen bringt, die mit einfachen Apparaturen und leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien gut auszuführen sind. Kunststoffe

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT